

N° D'ORDRE

32

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Mention Chimie Générale)

PAR

Henri PERRICHON

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

1^{re} THÈSE. — Recherches sur les dérivés acétyléniques 1-halogénés et sur quelques nitriles acétyléniques.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues en Juillet 1925 devant la Commission d'Examen :

MM. V. GRIGNARD . . . *Président.*

L. MEUNIER . . .

P. JOB . . .

} *Examineurs.*

LYON

IMPRIMERIE J. MARLHENS

13, Rue de la Bombarde

1925

Recherches
sur les
Dérivés Acétyléniques 1-Halogénés
et sur
quelques Nitriles Acétyléniques

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Mention Chimie Générale)

PAR

Henri PERRICHON

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

1^{re} THÈSE. — Recherches sur les dérivés acétyléniques 1-halogénés et sur quelques nitriles acétyléniques.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues en Juillet 1925 devant la Commission d'Examen :



MM. V. GRIGNARD. . . *Président.*
L. MEUNIER . . . }
P. JOB } *Examineurs.*

LYON

IMPRIMERIE J. MARLHENS

13, Rue de la Bombarde

1925

UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, *, O. I., †, Membre de l'Institut.

Assesseur

M. KÖHLER, *, O. I., †.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, I. — R. DUBOIS, *, I., †. — GÉRARD, *, O., I., †.
RIGOLLOT, *, I.

Professeurs titulaires

MM. GOUY, *, O., I., Membre de l'Institut, *Physique*.
DEPÉRET, O. *, I., †, Membre de l'Institut, *Géologie*.
KÖHLER, *, O., I., †, *Zoologie*.
OFFRET, *, I., †, *Minéralogie théorique et appliquée*.
LE VAVASSEUR, I., *Calcul différentiel et intégral*.
DULAC, *, I., *Mathématiques pures*.
MASCART, *, I., †, *Astronomie physique*.
GRIGNARD, *, O., I., †, Correspond. de l'Institut, *Chimie générale*.
SIRE, I., †, *Mécanique rationnelle et appliquée*.
COUVREUR, I., *Physiologie générale et comparée*.
MEUNIER, *, I., *Chimie industrielle*.
COUTURIER, I., †, *Chimie agricole*.
BEAUVÉRIE, *, I., *Botanique*.

Professeurs sans chaire

MM. VAUTIER, I., *Physique*.
VANEY, *, I., *Zoologie*.
THOVERT, *, I., †, *Physique*.
LOCQUIN, *, I., *Chimie générale*.

Maîtres de Conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. RAY, I., *Botanique*.
PIERRON, I., *Chimie industrielle*.
RICHE, I., *Géologie*.
JOB, I., *Chimie physique*.
BONNET, I., *Zoologie appliquée et Zootechnie*.
ROMAN, I., *Géologie agricole*.
CHIFFLOT, I., †, *Botanique*.
MAYET, *, I., *Anthropologie*.
PELOSSE, A., *Sériciculture*.
CLÉMENT, A., *Physiologie*.
DONCIEUX, I., P. C. N. S.
SEYEWETZ, *, I., *Matières colorantes artificielles*.

Secrétaire

M. CLÈRE, I.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR V. GRIGNARD

Professeur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Lyon

Correspondant de l'Institut

Officier de la Légion d'Honneur

Hommage de respectueuse reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS ACÉTYLÉNIQUES 1-HALOGÉNÉS ET SUR QUELQUES NITRILES ACÉTYLÉNIQUES.

INTRODUCTION

La réaction entre un halogénure de cyanogène et un composé organo-métallique convenable, peut aller dans deux sens et conduire, suivant les cas, à un dérivé halogéné ou à un nitrile.

C'est ainsi que HALLER a montré, il y a longtemps déjà, l'action différente du chlorure et de l'iodure de cyanogène sur le camphre sodé. Alors que le chlorure de cyanogène conduit au cyanocamphre (1), l'iodure de cyanogène ne donne que l'iodocamphre (2).

M. GRIGNARD, qui a étudié parallèlement l'action des trois halogénures de cyanogène sur les composés organo-magnésiens (3), a montré que dans la plupart des cas, le chlorure

(1) *C. R.* 1878, t. 87, p. 843.

(2) *C. R.* 1878, t. 87, p. 695.

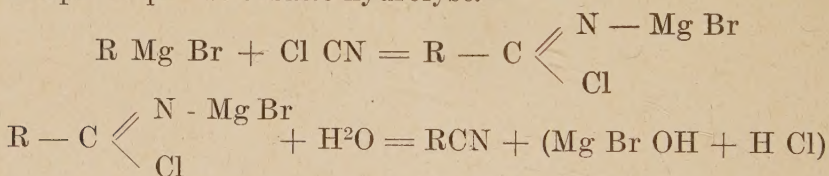
(3) *C. R.* 1911, t. 152, p. 388.

de cyanogène conduisait au nitrile, le bromure de cyanogène au dérivé bromé avec toutefois un peu de nitrile, et l'iodure de cyanogène uniquement au dérivé iodé. Cependant, le chlorure de cyanogène peut aussi réagir dans l'autre sens et conduire au dérivé chloré: c'est le cas par exemple lorsqu'il réagit sur un magnésien de la série cyclohexanique (1).

Cette étude a d'ailleurs permis à MM. GRIGNARD et BELLET d'élucider le mode d'action des halogénures de cyanogène. Alors que le bromure et l'iodure de cyanogène réagissent directement d'après l'équation:



le chlorure de cyanogène, contrairement à ce qui avait été d'abord admis, réagit en passant par l'intermédiaire d'un complexe qui est ensuite hydrolysé.



Nous verrons d'ailleurs plus loin qu'il est possible de faire réagir sur le complexe formé dans la première phase, une autre molécule d'organo-magnésien, et d'aboutir, après l'hydrolyse, à une cétone.

MM. GRIGNARD, BELLET et Ch. COURTOT (2) ont préparé grâce au chlorure de cyanogène, une série de nitriles et ont utilisé le bromure et l'iodure de cyanogène comme agents d'introduction du brôme ou de l'iode dans les molécules organiques.

Ces auteurs expliquaient les modes d'action différents des trois halogénures de cyanogène (3) en supposant que ceux-ci ont, à l'état libre, la forme carbylamine. Sous cette forme, ils

(1) Grignard et Bellet: *C. R.* 1912, t. 155, p. 44.

(2) *C. R.* 1914, t. 158, p. 147; *A. ch.* 1915, t. 4, p. 28 à 58.

(3) *A. ch.* 1919 t. 12, p. 364.

réagissent sur les organo-magnésiens en donnant les dérivés halogénés. Mais ils peuvent être tautomérisés par les réactifs magnésiens et réagir sous la forme nitrile (cas du chlorure de cyanogène); la réaction porte alors sur le groupement $C \equiv N$ en donnant un complexe dont l'hydrolyse engendre le nitrile.

On pouvait donc penser de ce qui précède, que l'action du chlorure, du bromure ou de l'iodure de cyanogène sur un magnésien acétylénique du type $R - C \equiv C - MgX$, permettrait d'obtenir respectivement, le nitrile acétylénique $R - C \equiv C - CN$, le dérivé bromé $R - C \equiv C - Br$, ou le dérivé iodé $R - C \equiv C - I$. Jusqu'à présent, deux essais de ce genre avaient été faits en ce qui concerne le chlorure de cyanogène et avaient permis à MM. Grignard et Ch. Courtot de préparer les nitriles amyl- et phénylpropioniques (1).

Le premier essai d'obtention d'un dérivé acétylénique 1 bromé au moyen du bromure de cyanogène est dû à MM. Moureu et Delange (2) qui montrèrent, en 1906, que l'action de ce réactif sur le phénylacétylène sodé, conduisait au bromophénylacétylène : $C^5H^5 - C \equiv C - Br$. En 1915, M. Grignard obtenait ce même composé en faisant agir le bromure de cyanogène sur le magnésien du phénylacétylène (3).

L'utilisation du bromure de cyanogène pour la synthèse de composés acétyléniques 1-bromés, se borne d'ailleurs à ce seul cas.

Par contre d'autres essais avaient été effectués pour obtenir les dérivés bromés et iodés de l'acétylène et du phénylacétylène, par action directe des halogènes sur les magnésiens de ces hydrocarbures. C'est Iotsitch (4) qui, en 1905, examina l'action du brôme, à -20° , sur une solution de dérivé dima-

(1) Grignard et Ch. Courtot: *Bull.* 1915, t. 17, p. 228.

(2) Moureu et Delange. *C. R.* 1906, t. 142, p. 211.

(3) Grignard, Bellet et Ch. Courtot: *A. ch.* 1915, t. 4, p. 39.

(4) Iotsitch: *Bull.* 1905, t. 34, p. 184.

gnésien de l'acétylène, il obtint un mélange des deux dérivés : $\text{CBr}^2 = \text{CBr}^2$ et $\text{CBr} \equiv \text{CBr}$.

L'iode le conduisit de la même façon au diiodacétylène $\text{CI} \equiv \text{CI}$. Les résultats furent analogues avec le phénylacétylène.

Plus récemment, Kalinine (1) obtint l'iodoisopropylacétylène par action de l'iode, en très gros défaut, sur le magnésien de l'isopropylacétylène.

Nous nous sommes proposé, dans ce travail, d'étendre la réaction du bromure et de l'iodure de cyanogène à la préparation des dérivés acétyléniques 1-halogénés, dont on ne connaissait que peu d'échantillons jusqu'ici, et en cherchant à déterminer l'influence des radicaux soudés au groupement acétylène $\text{CH} \equiv \text{C} -$, sur les rendements.

Nous avons ainsi examiné successivement, l'influence de radicaux aliphatiques, arylaliphatiques, aromatiques, cyclohexaniques.

Nous avons ensuite étudié quelques propriétés des dérivés acétyléniques 1-halogénés, ainsi préparés.

Enfin, nous avons complété cette étude en faisant agir le chlorure de cyanogène sur quelques magnésiens acétyléniques, ce qui nous a fourni de nouveaux nitriles et cétones acétyléniques.

Pour la clarté de l'exposition, ce travail a été divisé en cinq parties :

1° Préparation des matières premières.

2° Etude de l'action du bromure de cyanogène sur les organo-magnésiens acétyléniques.

3° Etude de l'action de l'iodure de cyanogène et de l'iode sur les organo-magnésiens acétyléniques.

(1) Kalinine: *Chem. Abstr.* 1907, t. 1, p. 1272.

4° Etude de quelques propriétés des dérivés acétyléniques 1-halogénés.

5° Action du chlorure de cyanogène sur quelques magnésiens acétyléniques.

Le présent travail a été entièrement effectué au Laboratoire de Chimie générale de l'Université de Lyon, sous la direction de M. le Professeur Grignard. C'est lui qui m'a constamment guidé dans ces recherches, ne cessant de me donner les meilleurs et les plus précieux encouragements. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici mes sentiments de profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et les conseils éclairés qu'il m'a toujours prodigués.

Je tiens aussi à exprimer ma très vive gratitude à la Compagnie Nationale de Matières Colorantes, dont la générosité m'a permis l'accomplissement de ce travail.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

La préparation des matières premières comprend deux parties bien distinctes : la préparation des halogénures de cyanogène d'une part, et des carbures acétyléniques d'autre part.

I. — Préparation des halogénures de cyanogène.

Bromure de cyanogène. — Le bromure de cyanogène a été préparé par la méthode indiquée par MM. Grignard et Crouzier (1). On utilise l'action du cyanure de sodium sur le brôme :



puis, et c'est là l'originalité de la modification de MM. Grignard et Crouzier, un courant de chlore déplace le brôme du

(1) Grignard et Crouzier: *Bull.* 1921, t. 29, p. 215.

bromure de sodium, qui réagit sur une nouvelle molécule de cyanure. On transforme ainsi tout le brôme en bromure de cyanogène.

Nous avons opéré dans un flacon de Woolf à 3 tubulures, la tubulure centrale laissant passer un agitateur mécanique avec joint hydraulique, et les 2 autres tubulures portant respectivement, l'une, une boule à brôme qui servira à l'introduction du cyanure, l'autre, un tube plongeant jusqu'au fond pour l'arrivée du chlore et un petit tube en communication avec l'atmosphère. La tubulure de la boule à brôme est légèrement coudée pour éviter la chute des gouttes de cyanure sur les cristaux de bromure de cyanogène accrochés à la paroi.

On introduit dans le flacon tubulé 170 gr. de brôme, recouverts par 50 gr. d'eau. On fait tomber goutte à goutte une solution de 50 gr. de cyanure de sodium dans 150 gr. d'eau, en agitant et refroidissant le flacon au moyen d'un mélange réfrigérant. Quand le brôme a disparu, on fait passer un courant de chlore en même temps qu'on ajoute une nouvelle solution de cyanure de sodium identique à la première. On veille à ce qu'il y ait toujours du brôme libre afin que du cyanure de sodium ne reste pas au contact du bromure de cyanogène, ce qui donnerait lieu à la formation de masses azulmiques, noires diminuant considérablement les rendements :



A la fin de l'opération on a, dans le flacon, un précipité blanc abondant. C'est une combinaison du bromure de cyanogène avec le bromure de sodium (1). On introduit rapidement ce précipité dans une cornue tubulée au moyen d'un entonnoir à large col et on chauffe au bain-marie. Le bromure de cyanogène distille. Pour l'avoir parfaitement anhy-

(1) R. Scholl: *Ber.* 1896, t. 29, p. 1822.

dre, on le redistille en le faisant passer dans un tube à chlorure de calcium, chauffé vers 80°. Nous avons obtenu, dans ces conditions, 170 gr. de bromure de cyanogène pur et sec, c'est-à-dire un rendement de 80 %.

Le produit ainsi préparé se présente sous forme d'aiguilles blanches, fondant vers 53-54° en petit tube fermé. Il se conserve très longtemps sans la moindre altération.

Iodure de cyanogène. — Le procédé de préparation, indiqué dans le mémoire de MM. GRIGNARD et CROUZIER, est analogue à celui du bromure de cyanogène.

Nous avons utilisé le même flacon tubulé, dans lequel 63 gr. d'iode ont été introduits avec 100 gr. d'eau. On fait tomber goutte à goutte une solution de 12 g. 2 de NaCN dans 45 cm³ d'eau. L'iode se dissout assez vite dans l'iodure de potassium engendré, en donnant une solution foncée qui se décolore à la fin de l'addition. A ce moment, on fait passer le courant de chlore en y ajoutant une nouvelle solution de cyanure de sodium ; on maintient toujours un petit excès d'iode libre, quoique l'iodure de cyanogène soit bien moins sensible que le bromure à l'action d'un excès de cyanure alcalin. Sur la fin de l'opération une partie de l'iodure de cyanogène a précipité sous forme d'une poudre blanche.

L'épuisement à l'éther, conduit très soigneusement étant donné la solubilité du produit dans l'eau, a donné 73 gr. d'iodure de cyanogène, soit un rendement de 94 %.

L'iodure de cyanogène se présente en aiguilles légèrement jaunes, fondant à 127-130° (tube fermé). Il doit être conservé à l'abri de la lumière.

II. — Préparation des carbures acétyléniques.

L'obtention des carbures acétyléniques vrais est restée longtemps une opération difficile, tant que l'on n'a connu que les méthodes générales de préparation par action de la

potasse alcoolique sur les dérivés α dihalogénés. On obtient en effet dans cette action, à côté du carbure vrai, une proportion souvent très importante de carbure bisubstitué, de point d'ébullition très rapproché et qui nécessite, si l'on veut le carbure vrai, pur, un passage par le sel cuivrique ou argentique. De plus il faut opérer en autoclave, opération toujours ennuyeuse, conduisant à une réaction souvent incomplète d'où obligation de retraiter les produits non transformés.

Cependant, en 1907, MM. MEUNIER et DESPARMET (1) avaient montré que le bromure d'éthylène, traité par l'amidure de sodium, conduisait à l'acétylène. Ces auteurs avaient déposé dès le 9 avril 1910, un pli cacheté dans lequel ils étendaient ce procédé à la préparation de quelques carbures vrais en utilisant l'action de l'amidure de sodium sur les dérivés chlorés des aldéhydes ou des cétones. Ils montraient que cette réaction conduisait uniquement aux carbures vrais, l'amidure agissant comme isomérisant des carbures bisubstitués susceptibles de se former. Ils mettaient en évidence ces propriétés isomérisantes de l'amidure de sodium et montraient que les carbures acétyléniques vrais, sont retenus à l'état de dérivés sodés. Entre temps, M. BOURGUEL (2) avait retrouvé et développé les résultats de MM. L. MEUNIER et DESPARMET qui se trouvèrent ainsi dans l'obligation de faire ouvrir le 22 février 1924, le « Pli cacheté » (3), dont nous venons de parler.

En dehors de ce procédé, on avait utilisé pour la préparation des carbures acétyléniques vrais, l'action du sodium sur des dérivés dihalogénés du type $R - CCl = CHCl$, ce qui avait permis à MM. KUNCKELL et KORITZKY (4) de faire quelques carbures vrais de la famille du phénylacétylène.

Un peu plus tard, MM. LEBEAU et PICON (5) indiquaient un

(1) *Bull.* 1907, t. 1, p. 342.

(2) *C. R.* 1923, t. 176, p. 751; Bourguel: *Thèse Paris* 1925.

(3) Meunier et Desparmet: *Bull.* 1924, t. 35, p. 481.

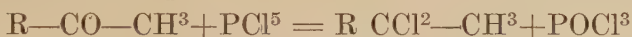
(4) *Ber.* 1900, t. 33, p. 3261; *Centr. Bl.* 1913, t. 1, p. 1768.

(5) *C. R.* 1913, t. 156, p. 1077; Picon: *Thèse Paris* 1919.

procédé de synthèse des carbures vrais par action des iodures alcooliques sur l'acétylène monosodé dans l'ammoniac liquéfié. Puis MM. LESPIEAU et BOURGUEL mettaient au point un procédé à partir de l'1,2-épidibromhydrine (1). Enfin, M. BOURGUEL (loc. cit.) faisait une étude systématique du procédé à l'amidure de sodium et élucidait complètement le mode d'action de ce réactif.

C'est ce procédé, si fécond en résultats intéressants, que nous avons utilisé pour la préparation de nos carbures ; il nous a presque toujours donné satisfaction.

Les matières premières de départ ont été généralement des cétones ou aldéhydes qui furent chlorés par le pentachlorure de phosphore, les dérivés chlorés obtenus étant ensuite traités par l'amidure de sodium. La suite des opérations peut se résumer de la façon suivante, à quelques variantes près, suivant que la chloruration donne le dérivé dichloré ou le monochloré éthylénique :



A l'exception de la méthylpropylcétone, de la méthylnonylcétone et de l'œnanthol qui sont trouvés facilement dans le commerce, toutes les autres cétones ont été faites au laboratoire.

A. — HYDROCARBURES ACÉTYLÉNIQUES ALIPHATIQUES.

PENTINE.

Nous sommes partis de la méthylpropylcétone (p. e. 100-103°). La chloruration de cette cétone a d'ailleurs été étudiée d'une façon très approfondie par M. BOURGUEL dans un récent mémoire sur cette question (2).

(1) *C. R.* 1920, t. 170, p. 1584.

(2) Bourguel: *Bull.* 1924, t. 35, p. 1629.

On introduit 620 g. de PCl^5 dans un ballon muni d'une ampoule à brôme et d'un long tube droit. On refroidit dans l'eau glacée et on fait tomber, goutte à goutte, 250 g. de méthylpropylcétone en agitant. La masse ne tarde pas à se liquéfier grâce au POCl^3 formé. Il y a dégagement d' HCl . Quand PCl^5 a entièrement disparu, on verse dans l'eau glacée pour décomposer l'oxychlorure ; cette décomposition se fait d'ailleurs lentement. Les dérivés chlorés surnagent, ils sont lavés et distillés. Nous avons obtenu : 130 g. de produit passant vers $50-55^\circ$ sous $120-130 \text{ mm}$ et constitué essentiellement par le monochloré éthylénique, et 120 à 130 g. de dérivé dichloré passant à 60° sous 65 mm .

Action de l'amidure sur les dérivés chlorés. — L'appareil utilisé est le même qui nous servira dans toutes nos préparations de carbures acétyléniques.

Il se compose d'un ballon de 1.000 ou 1.500 cm^3 dont le bouchon percé d'un large trou, laisse passer un tube d'1 cm. 5 environ de diamètre, portant latéralement 2 tubes soudés, l'un pour une boule à brôme, l'autre pour un réfrigérant ascendant. Le tube central laisse passer un agitateur avec joint de mercure, pouvant être mis en mouvement par une turbine ou une petite dynamo. A l'extrémité du réfrigérant est adapté un tube à dégagement qui conduira l'ammoniac dans un appareil à absorption. 300 gr. d'amidure de sodium sont introduits dans le ballon avec 200 gr. de xylène. L'agitateur est mis en marche, et le ballon chauffé au bain d'huile vers 140° . Le mélange de 140 gr. de dérivé monochloré et de 110 gr. de dérivé dichloré est alors ajouté goutte à goutte par la boule à brôme. Il se dégage de l'ammoniac et la masse prend peu à peu une teinte marron ; sur la fin on élève la température jusque vers 180° . La durée de l'opération est de 3 à 4 heures.

Après refroidissement on décompose par la glace avec précaution, pour détruire le dérivé sodé formé.

Nous avons obtenu de cette manière, 40 gr. de pentine p. e. 39-41° ce qui correspond à un rendement de 32 à 35 % environ.

Le pentine obtenu possédait les constantes suivantes :

$$\begin{array}{ll} n_D^{20} = 1,391 & d_4^{20} = 0,699 \\ R_m^{(1)} \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 23,29} \\ \text{trouvée : 23,12} \end{array} \right. \end{array}$$

Ces constantes sont très voisines de celles obtenues par M. BOURGUEL.

HEPTINE.

Nous sommes partis, pour préparer ce carbure acétylénique, d'un œnanthol bouillant à 60° sous 25 m/m. La chloruration est conduite à froid, comme dans le cas précédent. On fait tomber peu à peu 360 gr. d'œnanthol sur 675 gr. de PCl_5 en agitant énergiquement et refroidissant dans l'eau glacée. La masse se liquéfie et PCl_5 disparaît peu à peu ; les dernières traces sont enlevées par un léger chauffage au bain-marie.

Après décomposition par l'eau on obtient : 90 gr. du dérivé monochloré éthylnique passant entre 60-70° sous 35-40 m/m, et 200 gr. environ de dichloré passant à 83-90° sous 30 m/m, ce qui donne pour la chloruration un rendement d'environ 60 %.

Mais nous avons constaté que l'emploi d'un PCl_5 légèrement altéré pouvait donner des résultats déplorables, quel que soit le soin qui ait été mis à faire la chloruration.

Il se forme alors, à côté du produit normal de chloruration, des produits chlorés plus lourds passant vers 135-150° sous 20 m/m et qui, par distillation à la pression ordinaire, perdent de l' HCl et passent colorés en brun vers 260-270°.

(1) Les incréments utilisés pour le calcul de la réfraction moléculaire sont ceux donnés par Eisenlohr: *Molekularréfraktion und. Dispersion* 1922.

Voir aussi: Eisenlohr, *Zeit. ph. ch.* 1911, t. 75, p. 605.

Traitement par l'amidure de sodium. — Le mélange des dérivés chlorés est traité par l'amidure comme précédemment.

200 gr. de dichloré et 90 gr. de monochloré ajoutés à 300 gr. d'amidure à 150-160° ont permis d'obtenir 102 gr. d'heptine p. e. 100-103°, soit un rendement de 60 %.

L'heptine ainsi préparé a les constantes suivantes :

$$n_D^{20} = 1,423$$

$$d_4^{20} = 0,754$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée : 32,52} \\ \text{trouvée : 32,42} \end{array} \right.$$

UNDÉCINE.

Préparé à partir d'une méthylnonylcétone bouillant à 112° sous 18 m/m, fondant à 15°.

310 gr. de méthylnonylcétone traités, suivant le procédé habituel, par 390 gr. de PCl⁵, ont donné presque exclusivement le dérivé monochloré éthylénique soit 300 gr. passant à 107-112° sous 15-16 m/m, sur la fin la température atteint 120°. Le rendement de cette chloruration qui atteint 87 %, est bien le meilleur que nous ayons obtenu dans nos chlorurations de cétones.

Traitement par l'amidure de sodium. — Les 300 gr. de monochlorundécène ont été traités par 250 gr. d'amidure suivant la technique précédemment décrite. Au milieu de l'addition du dérivé chloré il y a presque une prise en masse du contenu du ballon, et l'agitation mécanique est alors très utile. La température atteint finalement 190°. Après refroidissement, la masse pâteuse rouge-brun est décomposée par l'eau et on obtient 170 gr. d'undécine, liquide incolore, ne présentant pas l'odeur acétylénique habituelle.

Il bout à 86-87° sous 22 m/m ou 195-196° sous 758 m/m. Ses constantes physiques sont les suivantes :

$$n_D^{15} = 1,4367$$

$$d_4^{15} = 0,7782$$

Rm	calculée : 50,99
	trouvée : 51,14

Il nous est arrivé, dans une préparation d'undécine, de trouver à la fin de l'opération le carbure à l'état libre et non retenu par l'amidure. Ce fait avait déjà été observé par M. BOURGUEL (1) qui l'a attribué par la suite, à la soude contenue dans l'amidure. Cette soude peut donner naissance à de l'eau, suivant : $\text{Na OH} + \text{H Br} = \text{Na Br} + \text{H}^2\text{O}$; celle-ci attaque à son tour les grains d'amidure en redonnant de la soude et ainsi de suite ; finalement la réaction se fait par l'intermédiaire de la soude et non de l'amidure : dans ces conditions le carbure est obtenu à l'état libre.

Pour éviter que cet inconvénient ne se renouvelle nous avons toujours apporté le plus grand soin à la pulvérisation de l'amidure, l'effectuant toujours sous un solvant, de façon que l'amidure soit aussi exempt de soude que possible.

B. — HYDROCARBURES ACÉTYLÉNIQUES AROMATIQUES ET CYCLANIQUES.

PARA-CRÉSYLACÉTYLÈNE



Le p. crésylacétylène a déjà été obtenu par KUNCKELL et KOBITZKY au moyen d'une méthode signalée précédemment.

Nous avons pensé qu'il pourrait être avantageux d'utiliser pour la préparation des hydrocarbures de cette série, la méthode de M. BOURGUEL en partant alors des dérivés chlorés des cétones correspondantes.

Paracrésylméthylcétone : $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CO} - \text{CH}^3$. — Obtenue par réaction du chlorure d'acétyle sur le toluène en présence d' AlCl^3 (2). En opérant dans la glace et en évitant toute élévation de température, le rendement est excellent.

160 gr. de chlorure d'acétyle (2 mol.) tombant peu à peu

(1) Bourguel: *C. R.* 1923, t. 176, p. 151.

(2) Bouveault: *Bull.* 1897, t. 17, p. 1020.

sur 270 gr. d' AlCl_3 (2 mol.) en suspension dans 1.000 gr. de toluène, ont donné 228 gr. de p. crésylméthylcétone p. e. : 110° sous 20 mm , soit un rendement de 85 %.

AUWERS et KEIL (1) ont déjà effectué la chloruration de cette cétone, en chauffant doucement le mélange de cétone et de PCl_5 .

Nous avons utilisé, pour cette chloruration, le procédé à froid qui nous a toujours donné de bons résultats.

228 gr. de p. crésylméthylcétone et 360 gr. de PCl_5 nous ont conduit à 130 gr. de dérivé monochloré éthylénique : $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CCl} = \text{CH}^2$, passant à $100-102^\circ$ sous 20 mm et 60 gr. passant de 102 à 110° sous 20 mm , soit 190 gr. de produit, composé surtout de monochloré. Rendement : 69 à 74 %.

Traitement par l'amidure. — Les 190 gr. de dérivé chloré, traités par 200 gr. d'amidure suivant le processus habituel, ont permis d'obtenir 80 gr. de crésylacétylène. On a retrouvé 40 gr. de dérivé chloré non transformé. Dans ces conditions le rendement atteint 70 à 71 %.

$$n_D^{25} = 1,5482$$

$$d_4^{25} = 0,9061$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée : } 38,16 \\ \text{trouvée : } 40,66 \end{array} \right.$$

La réfraction moléculaire présente une exaltation très nette, due à la conjugaison de la triple liaison avec le noyau benzénique.

Nous observerons d'ailleurs, au cours de ce travail, un certain nombre de phénomènes d'exaltation des réfractions moléculaires dont nous reparlerons plus loin.

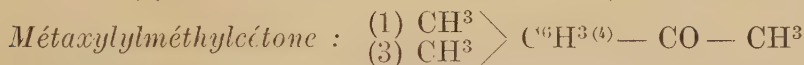
MÉTA-XYLYLACÉTYLÈNE



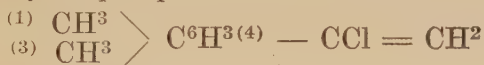
Ce carbure n'avait jamais été préparé ; on ne connaissait

(1). Ber. 1903, t. 36. p. 1876.

que le dérivé chloré du p. xylylacétylène, obtenu par KUNCKELL (1).



Obtenue en faisant réagir 360 gr. de métaxylène, mélangé à 460 gr. d' AlCl_3 en présence de 700 gr. de sulfure de carbone, sur 275 gr. de chlorure d'acétyle. On a 290 gr. de m. xylylméthylcétone passant à 118-120° sous 22-23 m/m qui est le p. e. indiqué par VERLEY (2). La chloruration a fourni 280 gr. de dérivé chloré passant à 104-105° sous 19 m/m . C'est le dérivé monochloré éthylénique qui était encore inconnu :



Analyse:

Substance: 0,185; $\text{CO}^2 = 0,4870$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1136$

Substance: 0,191; $\text{AgCl} = 0,166$

	Calculé	Trouvé
C %.....	72,07	71,80
H %.....	6,60	6,82
Cl %.....	21,30	21,50

Constantes physiques:

$n_D^{13} = 1,5446$

$d_4^{13} = 1,044$

$\text{Rm (3)} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: } 49,17 \\ \text{trouvée: } 50,39 \end{array} \right.$

Action de l'amidure. — 270 gr. de dérivé chloré ont permis d'obtenir 150 gr. de métaxylylacétylène avec un rendement de 70 à 72 %. Le métaxylylacétylène est un liquide incolore,

(1) Centr. Bl. 1913, t. 1, p. 1769.

(2) Verley: Bull. 1897, t. 17, p. 909.

(3) Eisenlohr indique que l'exaltation due à la conjugaison de deux liaisons doubles est environ 1,1.

d'odeur acétylénique, bouillant à 85° sous 22 mm ou $184-186^{\circ}$ sous 756 mm .

Analyse:

Substance:	0,127 :	$\text{CO}^2 = 0,4285$:	$\text{H}^2\text{O} = 0,0903$
		Calculé	Trouvé
C %.....		92,30	92,01
H %.....		7,70	7,90

Constantes physiques:

$$n_D^{20} = 1,5438 \qquad d_4^{20} = 0,9258$$

$$\text{Rm} \begin{cases} \text{calculée: } 42,77 \\ \text{trouvée: } 44,31 \end{cases}$$

CYCLOHEXYLACÉTYLÈNE



M. BOURGUEL (loc. cit.) a préparé ce carbure à partir de l'alcool $\text{C}^6\text{H}^{11} - \text{CHOH} - \text{CH}^3$, par déshydratation, fixation d'un molécule de brome sur la double liaison ainsi créée, et traitement du dérivé dibromé par l'amidure. Cet auteur indique que la réaction se fait mal et qu'il se forme beaucoup de produits résineux; le rendement en cyclohexylacétylène est très faible.

Nous avons obtenu ce carbure dans de bonnes conditions en employant le processus de MM. DARZENS et ROST (1), mais en remplaçant la potasse par l'amidure de sodium, ce qui améliore le rendement.

Hexahydroacétophénone. — Nous avons préparé cette cétone de la façon suivante:

Nous sommes partis du bromocyclohexane obtenu avec un rendement de 84 % par la méthode de BOBROUX (2).

(1) C. R. 1909, t. 149, p. 681.

(2) C. R. 1915, t. 160, p. 206.

La réaction de l'éthanal sur le bromocyclohexane magnésium (1) a donné l'alcool secondaire: $C^6H^{11} - CHOH - CH^3$ avec un rendement de 60 à 70 %. Ce carbinol bout à 85-86° sous 19 ^m/_m.

L'oxydation de ce carbinol par le bichromate et l'acide sulfurique (2) a conduit, avec un rendement de 70 %, à l'hexahydroacétophénone (p. e. 177-178° sous 766 ^m/_m).

La chloruration de cette cétone a été conduite à la manière habituelle. 172 gr. d'hexahydroacétophénone ont donné: 90 gr. de dérivé monochloré passant à 85-90° sous 29 ^m/_m et 80 gr. d'un mélange de mono et dichloré entre 90 et 105° sous 29 ^m/_m.

Traitement par l'amidure. — Ce traitement a été effectué dans l'huile de vaseline. La réaction terminée, on entraîne à la vapeur d'eau. On obtient ainsi le cyclohexylacétylène p. e. 130° sous 760 ^m/_m, avec un rendement de 65 à 67 %.

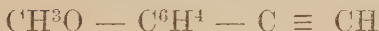
Les constantes du carbure ainsi préparé sont les suivantes:

$$n_D^{20} = 1,4608$$

$$d_4^{20} = 0,8473$$

$$\text{Rm} \begin{cases} \text{calculée: } 34,94 \\ \text{trouvée: } 34,96 \end{cases}$$

ANISYLACÉTYLÈNE



La préparation de ce carbure par la méthode à l'amidure de sodium est loin de donner un rendement satisfaisant. D'ailleurs M. BOURGUEL signale l'impossibilité de l'emploi de l'amidure avec les corps à fonction méthoxylée.

Nous sommes partis d'acétylanisol: $CH^3O - C^6H^4 - CO - CH^3$ préparé avec un rendement de 80 % par la méthode de FRIEDEL et CRAFTS.

(1) Bouveault: *Bull.* 1903, t. 29, p. 1051.

(2) *Bull.* 1906, t. 35, p. 550.

La chloruration de ce composé se fait d'ailleurs assez mal. En opérant dans les conditions habituelles on obtient, avec un rendement de 40 % seulement, un produit passant à 111° sous 6 ^m/_m, fondant à 33-34°. C'est le dérivé monochloré éthylénique:

Substance = 0,2196; AgCl = 0,190. Cl %: trouvé 21,44; calculé 21,06.

Le traitement par l'amidure, conduit à 180-190°, ne nous a donné que des résines. En opérant vers 140° on a pu isoler avec un rendement de 10 à 12 % le p. méthoxyphénylacétylène déjà obtenu par KUNCKELL (loc. cit.). C'est un liquide d'odeur anisée, ne cristallisant qu'à la longue. Ses constantes physiques ont été trouvées les suivantes: p. e.: 86-89° sous 11 ^m/_m; p. f. 28°.

$$n_D^{12} = 1,5613$$

$$d_4^{12} = 1,0110$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: } 39,68 \\ \text{trouvée: } 42,30 \end{array} \right.$$

En résumé, le procédé à l'amidure n'est pas intéressant dans le cas de l'anisylacétylène, étant donné la grande quantité de résines qui se forme. Nous avons essayé de distiller ces résines visqueuses sous 3 ^m/_m. Il y a décomposition et distillation d'un produit vers 220-230° sous 3 ^m/_m; nous n'avons pu en déterminer la nature.

α NAPHTYLACÉTYLÈNE

α naphthylméthylcétone. — Nous avons obtenu l'α naphthylméthylcétone en faisant agir le chlorure d'acétyle sur la naphthaline en solution sulfocarbonique, à 0°, et suivant la technique de CAILLE (1) qui permet d'obtenir le dérivé α exempt de son isomère β.

(1) Caille: C. R. 1911, t. 153, p. 393.

La chloruration de 140 gr. de naphtylcétone par 175 gr. de PCl^5 dans les conditions habituelles, nous a donné 95 gr. de dérivé monochloré éthylénique (1) bouillant à 156° sous $19^{\text{ mm}}$, soit un rendement de 60 %.

Traitement par l'amidure. — Le traitement du dérivé chloré par le processus habituel a conduit à l' α naphtylacétylène avec un rendement de 71 à 72 %. 93 gr. de dérivé monochloré, traités par 10 gr. d'amidure, ont en effet donné: 40 gr. d' α naphtylacétylène et 23 gr. de dérivé chloré non transformé.

Le naphtylacétylène, déjà préparé par LEROY (loc. cit.), bout à 138° sous $19^{\text{ mm}}$. Il précipite en jaune le réactif de Béhal; ses constantes sont les suivantes:

$$n_D^{12} = 1,6481$$

$$d_4^{12} = 1,059$$

$$\text{Rm} \begin{cases} \text{calculée: } 48,89 \\ \text{trouvée: } 52,22 \end{cases}$$

C. — HYDROCARBURES ACÉTYLÉNIQUES ARYLALIPHATIQUES.

Nous avons préparé dans cette série le phénylpropine et le phénylbutine.

Le phénylpropine a déjà été obtenu par M. LESPIEAU (2), directement dans l'action du propène tribomé sur le bromobenzène magnésium, et aussi par sa méthode générale à l'épidibromhydrine (3). Le principe de cette méthode, rapidement exposé, est le suivant: On part du bromure d'allyle: $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2\text{Br}$; la fixation d'une molécule de brome sur la double liaison, conduit à la tribromhydrine de la glycérine: $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{Br}$; l'enlèvement d'une molécule d'HBr par la potasse donne l' α épidibromhydrine: $\text{CH}^2 = \text{CBr} - \text{CH}^2\text{Br}$ (4). On fait ensuite réagir ce composé

(1) Leroy: *Bull.* 1891, t. 6, p. 386; *Bull.* 1892, t. 7, p. 644.

(2) Lespieau et Garreau: *C. R.* 1920, t. 171, p. 111.

(3) Lespieau: *Bull.* 1921, t. 29, p. 528.

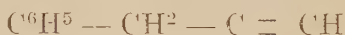
(4) Lespieau: *A. ch.* 1897, t. 11, p. 235.

sur un organo-magnésien, ce qui donne la réaction suivante:
 $\text{CH}^2 = \text{CBr} \cdot \text{CH}^2 \text{Br} + \text{BrMgR} = \text{CH}^2 = \text{CBr} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{R} + \text{MgBr}^2$

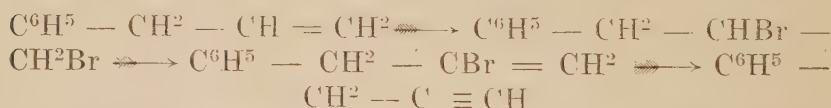
Le rendement de cette réaction était souvent médiocre, mais il a été amélioré d'une façon très satisfaisante par M. BOURGUEL (1). Il suffit ensuite de traiter le dérivé bromé ainsi obtenu, par l'amidure de sodium.

Nous inspirant des précédents travaux de M. TIFFENEAU (2) et de MM. BARBIER et GRIGNARD (3), sur l'action du bromure d'allyle sur les organomagnésiens, nous avons pensé qu'il y aurait peut-être avantage à faire agir directement le bromure d'allyle sur le composé organo-magnésien et à ne fixer qu'ensuite le bromé sur la double liaison. C'est ce principe qui avait été appliqué par M. ANDRÉ (4) à la préparation du phénylbutine. Nous l'avons appliqué à ce dernier cas et aussi dans le cas du phénylpropine, de façon à pouvoir comparer nos rendements avec ceux de M. BOURGUEL, en les rapportant à la matière première initiale: le bromure d'allyle.

PHÉNYLPROPINE



Nous avons obtenu ce carbure par le cycle des réactions suivantes:



L'allylbenzène est d'abord obtenu en faisant agir 180 gr. de bromure d'allyle sur 1 mol. 1/2 de bromobenzène magnésium; on a ainsi 130 gr. d'allylbenzène p. e. 157-160°. Rendement: 74 %. La bromuration s'effectue en faisant tomber

(1) Bourguel: *C. R.* 1923, t. 177, p. 688.

(2) *C. R.* 1904, t. 139, p. 482.

(3) *Bull.* 1904, t. 31, p. 841. — Congrès de l'A.F.A.S., Grenoble 1906.

(4) *Bull.* 1911, t. 9, p. 192.

176 gr. de brome dans 130 gr. d'allylbenzène dilués dans 260 gr. d'éther et refroidis à 0°. On a 270 gr. de dérivé dibromé (1) p. e. 125° sous 3 ^m/m. Rendement: 88 à 90 %.

M. BOURGUEL ayant signalé combien l'amidure donnait de mauvais résultats avec les dérivés α β dibromés, nous avons enlevé une première molécule d'HBr par la potasse alcoolique. Cette débromhydratation partielle se fait avec un rendement de 84 % et donne, pour 270 gr. de dibromé, 160 gr. du monobromé: p. e. 102° sous 18 ^m/m, que M. LESPIEAU obtient par une autre voie. Ce dérivé est traité par l'amidure de sodium.

Action de l'amidure. — Cette action, conduite avec précaution, sans dépasser 110° étant donné la fragilité du carbure, a donné, avec un rendement de 72 %, 68 gr. de phénylpropine p. e. 70-71° sous 18 ^m/m et dont les constantes sont les suivantes:

$$n_D^{20} = 1,5061$$

$$d_4^{20} = 0,891$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: } 38,16 \\ \text{trouvée: } 38,68 \end{array} \right.$$

PHÉNYLBUTINE



La matière première est ici le phénylbutylène: $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$, obtenu dans l'action du bromure d'allyle sur le bromure de benzyle magnésium.

190 gr. de bromure d'allyle permettent d'obtenir ainsi 120 gr. de phénylbutylène p. e. 184-186° sous 753 ^m/m. Le rendement n'est que de 60 à 61 % à cause d'une certaine quantité de dibenzyle formée dans la préparation du bromure de benzylmagnésium.

La bromuration, effectuée sur 120 gr. de phénylbutylène,

(1) Agejewa: *Centr. Bl.* 1905. t. 2, p. 1017.

donne 240 gr. de dérivé dibromé $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CHBr - CH^2Br$: p. e. 137-139° sous 3 ^m/m. Rendement: 90 %.

La débromhydratation partielle, par la potasse alcoolique, de 240 gr. de dibromé, a donné 150 gr. de monobromé éthylénique: p. e. 120° sous 18 ^m/m. Rendement: 87-88 %.

Action de l'amidure. — 150 gr. de dérivé monobromé, traités par l'amidure, dans les conditions habituelles, ont donné 69 gr. de phénylbutine, liquide d'odeur anisée, bouillant à 187-188° sous 743 ^m/m. Rendement: 74 %. Nous en avons pris les constantes:

$$n_D^{11,5} = 1,5277$$

$$d_4^{11,5} = 0,9344$$

$$Rm \begin{cases} \text{calculée: 42,77} \\ \text{trouvée: 42,82} \end{cases}$$

Comparaison des rendements. — M. BOURGUEL obtient, à partir de 100 gr. de bromure d'allyle: 39 gr. de phénylpropine; 180 gr. de bromure d'allyle nous ont conduit à 68 gr. de phénylpropine. Les rendements de ces deux méthodes sont donc sensiblement les mêmes, mais la méthode à l'épidibromhydrine est plus avantageuse quand on veut préparer une série de carbures, car on peut faire en une seule fois toute l'épidibromhydrine nécessaire.

CHAPITRE II

ACTION DU BROMURE DE CYANOGENÈ SUR LES ORGANO-MAGNÉSIENS ACÉTYLÉNIQUES.

Les hydrocarbures acétyléniques vrais sont susceptibles de réagir, ainsi que IOTSITCH (1) l'a montré, sur les composés organo-magnésiens, grâce à leur atome d'hydrogène acide. On obtient un composé organo-magnésien acétylénique d'après l'équation:



Pour la préparation de ces dérivés magnésiens acétyléniques, nous avons toujours utilisé la technique suivante:

L'hydrocarbure acétylénique vrai est introduit peu à peu dans une solution de bromure d'éthyl-magnésium en quantité équimoléculaire ou en très léger excès. Cette addition, qui est faite à raison d'une dizaine de centimètres cubes à la fois, provoque une réaction spontanée, quelquefois vive, si le

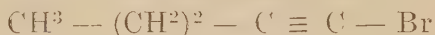
(1) Iotsitch: *Bull.* 1903, extr. p. 922; *Bull.* 1904, extr. p. 208.

carbure a été ajouté en trop grande quantité. Il se dégage de l'éthane dont le volume peut être mesuré. Lorsque l'addition du carbure est achevée, on termine la réaction par un chauffage de 30 minutes au bain-marie. Nous avons trouvé que les meilleurs résultats nous étaient donnés par l'emploi d'une solution de bromure d'éthyl-magnésium préparée à raison de trois molécules d'éther pour une molécule de bromure d'éthyle, soit deux fois le poids du bromure d'éthyle, en éther. Dans ces conditions, la température de réaction est comprise toujours entre 50 et 55°, et la réaction a toujours été observée complète.

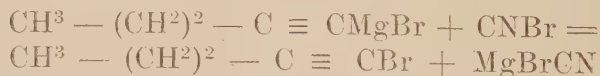
Les dérivés magnésiens acétyléniques que nous avons préparés sont tous solubles dans l'éther.

A. — DÉRIVÉS BROMÉS DES CARBURES
ACÉTYLÉNIQUES ALIPHATIQUES.

1 - BROMOPENTINE



Le magnésien du pentine, préparé suivant les indications précédentes, est entièrement soluble et sa solution étherée est verte. Nous l'avons fait tomber, au moyen d'un siphon et d'une pression d'hydrogène, dans une solution de 25 gr. de bromure de cyanogène dans 75 gr. d'éther, pour 2/10 de molécule de magnésien. La solution de bromure de cyanogène est refroidie dans l'eau glacée et agitée constamment. Chaque goutte de magnésien produit un flocon blanc. Ces flocons finissent par se rassembler au fond du ballon, en une masse pâteuse blanc-rougeâtre qui est le bromure cyanomagnésien: Mg Br CN ou un complexe étheré. Le dérivé 1-bromé a, en effet, pris naissance directement par la réaction suivante:



Pour le vérifier, nous avons, l'addition terminée, abandonné une nuit, puis chassé l'éther au bain-marie. On a

ensuite chauffé au bain d'huile sous un vide moyen. Nous avons ainsi recueilli le 1-bromopentine qui, redistillé, bout à 44-46° sous 52-54 mm. Poids obtenu: 22 gr. Le rendement est 75 %. Nous n'avons pas observé de formation de nitrile. Le bromopentine est un liquide incolore, d'odeur aliacée désagréable. Il jaunit légèrement à la lumière.

Analyse:

Substance = 0,2631; CO² = 0,3900; H²O = 0,1182

Substance = 0,2411; AgBr = 0,306.

	Calculé	Trouvé
C %.....	40,81	40,42
H %.....	4,76	4,99
Br %.....	54,42	54,00

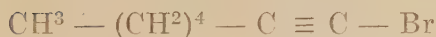
Constantes physiques:

n_D¹³ = 1,4579

d₄¹³ = 1,281

R_m } calculée: 31,05
 } trouvée: 31,38

1 - BROMOHEPTINE



Le dérivé magnésien, obtenu en faisant agir 32 gr. d'heptine sur 1/3 de molécule de bromure d'éthyl magnésium, est siphonné dans une solution étherée de 35 gr. de bromure de cyanogène, en refroidissant et agitant énergiquement.

On abandonne ensuite 4 à 5 heures à la température ordinaire, on décompose par l'eau glacée et on dissout par l'acide acétique, la petite quantité de magnésie provenant du magnésien qui n'a pas réagi; puis, on décante la solution étherée, contenant le dérivé bromé attendu. Cette solution est neutralisée, lavée, séchée et distillée. Nous avons observé qu'elle présentait parfois une fluorescence verte due à la dissolution

de petites quantités de produits azulmiques formés dans la réaction.

On retrouve 5 gr. d'heptine non transformé et on obtient, avec un rendement de 76 % (rapporté au carbure entré en réaction), le 1-bromoheptine pur passant à 64° sous 19 ^m/_m ou 75-76° sous 40-41 ^m/_m. Dans ce cas encore, nous n'observons pas la formation de nitrile.

Le bromoheptine est un liquide incolore, d'odeur très pénétrante, qui, lorsque le produit est très pur, est assez agréable. Il jaunit à la longue légèrement, même à l'abri de la lumière.

Analyse:

Substance: 0,2186; CO² = 0,3830; H²O = 0,1261

Substance: 0,2512; Ag Br = 0,268

	Calculé	Trouvé
C %.....	48,00	47,78
H %.....	6,28	6,40
Br %.....	45,71	45,39

Constantes physiques:

$n_D^{17} = 1,4694$

$d_4^{17} = 1,1969$

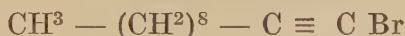
Rm } calculée: 40,28
trouvée: 40,75

Nous avons également obtenu le 1-bromoheptine directement, en chassant l'éther une fois la réaction terminée puis distillant, au bain d'huile, dans le vide. Il est nécessaire d'élever la température du bain d'huile, jusqu'à 150° environ pour un vide de 15 ^m/_m, si l'on veut chasser tout le bromoheptine, énergiquement retenu par le sel magnésien. Il est bon d'opérer dans un ballon à col aussi court que possible et muni d'un simple tube coudé aboutissant au ballon récepteur.

Il suffit ensuite de rectifier ce distillat pour avoir le produit pur. Nous avons trouvé que ce moyen d'isoler le dérivé bromé est assez avantageux et rapide, et quelquefois bien

préférable au procédé d'hydrolyse. Mais il ne convient pas à tous les cas et il faut que le dérivé bromé soit suffisamment volatil, et surtout suffisamment stable, pour supporter, sans inconvénient, ce chauffage.

1 - BROMO-UNDÉCINE



Le magnésien du bromo-undécine a été siphonné dans la solution éthérée de bromure de cyanogène en opérant dans les mêmes conditions que précédemment. Le bromo-undécine formé, est extrait en hydrolysant les produits de réaction après 5 à 6 heures de repos.

C'est un liquide incolore bouillant à 125° sous 16 mm, et obtenu avec un rendement de 78 %.

Malgré son point d'ébullition relativement élevé, le bromo-undécine peut être obtenu facilement, en distillant directement au bain d'huile et sous pression réduite, le produit de la réaction.

Il possède une odeur fruitée rappelant la pêche et il jaunit légèrement à la lumière.

Analyse:

Substance: 0,2267; CO² = 0,4741; H²O = 0,1733

Substance: 0,2494; Ag Br = 0,204

	Calculé	Trouvé
C %.....	57,14	57,02
H %.....	8,22	8,49
Br %.....	34,63	34,80

Constantes physiques:

n_D¹² = 1,4714

d₄¹² = 1,1015

R_m { calculée: 58,76
trouvée: 58,66

B. — DÉRIVÉS IODÉS DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES
AROMATIQUES OU CYCLANIQUES.

BROMOPARACRÉSYLACÉTYLÈNE



Le magnésien du crésylacétylène est siphonné dans la solution étherée de bromure de cyanogène suivant le mode opératoire habituel. Mais nous remarquons que, dans ce cas, la masse pâteuse qui s'est concrétée au fond du ballon, présente après 6 heures de repos une couleur rouge, bien plus prononcée que dans les cas précédents.

Nous avons essayé d'extraire le dérivé bromé en distillant directement le produit de réaction, mais le chauffage produit un goudronnement qui abaisse notablement le rendement. Cette constatation est d'ailleurs commune aux autres carbures aromatiques. Il est préférable d'hydrolyser et d'extraire le produit à l'éther.

On obtient dans ces conditions le bromocrésylacétylène avec un rendement de 66 %. C'est un liquide bouillant à 93-94° sous 6^{m/m} et d'odeur anisée; il se colore assez rapidement même à l'abri de la lumière et au bout d'une huitaine de jours il est nettement brun-rougeâtre.

Analyse:

Substance: 0,4254; CO² = 0,8602; H²O = 0,145

Substance: 0,2085; Ag Br = 0,2015

	Calculé	Trouvé
	—	—
C %.....	55,38	55,14
H %.....	3,59	3,78
Br %.....	41,02	41,12

Constantes physiques:

$$n_D^{13} = 1,5985$$

$$d_4^{13} = 1,3326$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: } 45,92 \\ \text{trouvée: } 49,96 \end{array} \right.$$

Nous avons examiné si une agitation mécanique énergique aurait une heureuse influence sur le rendement de l'opération. A cet effet, un agitateur mécanique tourne à grande vitesse dans la solution étherée de bromure de cyanogène pendant le siphonnage du magnésien. De cette façon, le sel cyanomagnésien prend un état pulvérulent et ne s'agglomère pas, mais le rendement reste sensiblement le même.

BROMOMÉTAXYLYLACÉTYLÈNE



Obtenu suivant le procédé indiqué avec un rendement de 68 %.

C'est un liquide d'odeur anisée, bouillant à 100-101° sous 6 m/m, brunissant à la lumière — comme le précédent dérivé.

Analyse:

Substance: 0,2622; CO² = 0,5501; H²O = 0,1091

Substance: 0,2885; Ag Br = 0,2578

	Calculé	Trouvé
C %.....	57,41	57,21
H %.....	4,30	4,60
Br %.....	38,28	38,02

Constantes physiques:

$$n_D^{12} = 1,5927$$

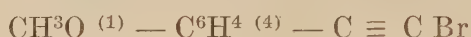
$$d_4^{12} = 1,2969$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: } 50,54 \\ \text{trouvée: } 54,59 \end{array} \right.$$

Au cours d'une première opération, nous avons, lors de la distillation dans le vide et au moment de changer de fraction, coupé le vide avant le refroidissement complet du liquide à distiller. L'arrivée de l'air sur le bromoxylylacétylène encore chaud, a produit une vive décomposition avec dégagement d'acide bromhydrique, et de vapeurs d'odeur très désagréable.

Il y a donc nécessité dans la distillation de ces produits, surtout ceux de la série aromatique dont la stabilité est moindre, de laisser refroidir, dans le vide, les fractions à distiller.

BROMOANISYLACÉTYLÈNE



Obtenu avec un rendement de 64 % suivant le procédé déjà décrit.

C'est un liquide bouillant à 122-123° sous 10^m/^m, s'altérant à la lumière.

Analyse:

Substance: 0,3011; CO² = 0,5655; H²O = 0,0976

Substance: 0,2815; Ag Br = 0,248

	Calculé	Trouvé
	—	—
C %.....	51,18	51,22
H %.....	3,31	3,60
Br %.....	37,91	37,48

Constantes physiques:

$$n_D^{12} = 1,599$$

$$d_4^{12} = 1,352$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: 47,45} \\ \text{trouvée: 53,31} \end{array} \right.$$

BROMONAPHTYLACÉTYLÈNE - α

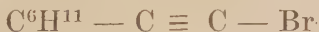
Le magnésien du naphtylacétylène- α , obtenu facilement, a réagi d'une façon normale sur la solution étherée du bromure de cyanogène. Après hydrolyse, on a épuisé à l'éther, lavé la solution étherée et chassé l'éther au bain-marie. Le résidu, soumis à la distillation dans le vide, n'a donné qu'un peu de naphtylacétylène non transformé et une grande quantité de masses résineuses non distillables, mais il nous a été absolument impossible d'isoler le dérivé bromé, même en distillant sous un vide très réduit. Il semble qu'il soit détruit par la distillation. Pour montrer que, toutefois, il se forme bien dans la réaction, nous avons soumis le produit brut non distillé, à l'hydratation, en l'agitant avec cinq volumes d'acide sulfurique concentré pendant trois heures. Cette hydratation nous donne: 1° un peu d' α -méthylnaphtylcétone passant à 166-167° sous 12 m/m et qui provient de l'hydratation d'un excès de carbure vrai; 2° de la bromométhylnaphtylcétone déjà préparée par O. PAMPEL (1) et qui provient de l'hydratation du dérivé bromé. Cette cétone bromométhylée a passé à 225-230° sous 12 m/m .

Dosage de brome: Substance: 0,231; Ag Br = 0,1725

Br % calculé: 32,1; trouvé: 31,77

Le bromure de cyanogène nous a donc bien conduit au dérivé bromé que nous n'avons pu isoler, mais dont nous avons toutefois montré la formation.

BROMOCYCLOHEXYLACÉTYLÈNE



Dans le but d'étudier les modifications apportées par le remplacement d'un noyau aromatique, par un noyau cyclanique, nous avons fait agir le cyclohexylacétylène bromo-

(1) Pampel et Schmidt: *Ber.* 1886, t. 19, p. 2898.

magnésium sur le bromure de cyanogène en suivant les précédentes indications.

Nous avons obtenu avec un rendement de 75 %, le bromocyclohexylacétylène bouillant à 83-84° sous 20^m/m.

C'est un liquide incolore, se colorant légèrement en jaune sous l'action de la lumière.

Analyse:

Substance: 0,2415; CO² = 0,4533; H²O = 0,1306

Substance: 0,2683; Ag Br = 0,2720

	Calculé	Trouvé
C %.....	51,33	51,19
H %.....	5,88	6,01
Br %.....	42,78	43,14

Constantes physiques:

$n_D^{12} = 1,5124$

$d_4^{12} = 1,2989$

calculée: 42,71

Rm }
trouvée: 43,19

On voit que le composé ainsi obtenu est, au point de vue de sa stabilité, comme au point de vue du rendement de sa préparation, l'analogue des composés de la série aliphatique.

**C. — DÉRIVÉS BROMÉS DES CARBURES
ACÉTYLÉNIQUES ARYLALIPHATIQUES.**

Les réactions précédentes nous ayant montré que le noyau aromatique semble plutôt produire une diminution des rendements et de la stabilité des corps obtenus, nous avons cherché à voir si l'éloignement du noyau aromatique de la fonction acétylénique, diminuait ces effets.

Nous nous sommes adressé pour cela au phénylpropine et au phénylbutine.

BROMOPHÉNYLPROPINE



Nous avons fait réagir le magnésien du phénylpropine sur le bromure de cyanogène en opérant comme dans les cas précédents.

La réaction a donné naissance au bromophénylpropine avec un rendement de 72 %.

C'est un liquide incolore bouillant à 106-107° sous 15^m/m et qui ne jaunit que légèrement à la lumière.

Analyse:

Substance: 0,3152; CO² = 0,6368; H²O = 0,1079

Substance: 0,281; Ag Br = 0,2612

	Calculé	Trouvé
	—	—
C %.....	55,38	55,09
H %.....	3,59	3,80
Br %.....	41,02	39,57

Constantes physiques:

$$n_D^{11,5} = 1,5693$$

$$d_4^{11,5} = 1,377$$

$$\text{Rm} \begin{cases} \text{calculée: } 45,92 \\ \text{trouvée: } 46,39 \end{cases}$$

BROMOPHÉNYLBUTINE



Obtenu avec un rendement de 74 %. C'est un liquide d'odeur pénétrante, présentant une légère fluorescence verte qui s'accroît un peu à la longue. Il se conserve très longtemps sans altération sensible. Bout à 110-111° sous 7^m/m.

Analyse:

Substance: 0,252; $\text{CO}^2 = 0,5277$; $\text{H}^2\text{O} = 0,1040$

Substance: 0,261; Ag Br = 0,2332

	Calculé	Trouvé
C %.....	57,41	57,12
H %.....	4,30	4,59
Br %.....	38,28	38,01

Constantes physiques:

$$n_D^{11,5} = 1,5636$$

$$d_4^{11,5} = 1,3354$$

$$\text{Rm} \begin{cases} \text{calculée: } 50,54 \\ \text{trouvée: } 50,87 \end{cases}$$

En résumé, les déterminations précédentes montrent que, tant au point de vue des rendements de la réaction qu'au point de vue de la stabilité des corps obtenus, on peut distinguer deux groupes de dérivés bromés:

1° Ceux des séries aliphatique, cyclanique ou arylaliphatique, c'est-à-dire dans lesquels la triple liaison n'est conjuguée d'aucune liaison éthylénique; ce sont ceux qui s'obtiennent avec les meilleurs rendements et sont les plus stables;

2° Ceux de la série aromatique, dans lesquels la triple liaison est conjuguée du noyau. Ces dérivés, qui présentent tous une exaltation très forte de la réfraction moléculaire, s'obtiennent avec des rendements un peu plus faibles et présentent une moins grande stabilité.

Mais, au cours de la préparation de ces différents dérivés bromés, nous n'avons jamais pu constater la formation simultanée de nitrile. C'est donc que la réaction n'a marché que dans un seul sens ou qu'il s'est formé une quantité de nitrile trop faible pour qu'on puisse l'isoler.

CHAPITRE III

ACTION DE L'IODURE DE CYANOGENÈ ET DE L'IODE SUR LES ORGANO-MAGNÉSIENS ACÉTYLÉNIQUES.

A. — ACTION DE L'IODURE DE CYANOGENÈ

Nous avons étudié, parallèlement au bromure de cyanogène, l'iodure de cyanogène dans son action sur les organo-magnésiens acétyléniques.

La réaction nous a conduit aux dérivés acétyléniques 1-iodés d'après l'équation :



Nous avons siphonné la solution du magnésien acétylénique, dans la solution étherée d'iodure de cyanogène en quantité théorique. On refroidit dans l'eau glacée, en agitant continuellement. Il y a précipitation de flocons blanc-jaunâtres qui ne se concrètent pas en une masse pâteuse comme dans le cas du bromure de cyanogène, mais se rassemblent au fond

du ballon sous forme d'un précipité pulvérulent. On abandonne 5 à 6 heures.

Après hydrolyse, la distillation de la solution éthérée nous permet d'isoler :

a) 50 % environ du carbure acétylénique dont on est parti.
b) Le dérivé acétylénique 1-iodé avec un rendement de 75 à 80 % rapporté au carbure entré en réaction.

c) Enfin de l'iodure de cyanogène (environ 6 gr. pour 15 gr. 3 mis à réagir) qui cristallise dans les colonnes à distiller et gêne considérablement l'isolement du dérivé iodé pur.

La réaction semblait donc n'avoir porté que sur la moitié environ du magnésien acétylénique. On avait en effet vérifié, par la mesure du dégagement gazeux, que la formation du magnésien acétylénique avait été totale.

Nous avons alors essayé de chauffer, après l'addition du magnésien, jusqu'à l'ébullition de l'éther. Le résultat fut le même. Le renversement du mode opératoire, l'addition à l'éther, de benzine ou toluène élevant le point d'ébullition, n'ont pas amélioré le résultat.

Examen du précipité formé dans la réaction

Il y avait donc une partie importante d'iodure de cyanogène qui échappait à la réaction. Sous quelle forme? C'est ce que nous avons essayé de déterminer.

Pour cela, nous avons examiné le précipité qui se forme dans la réaction. Après avoir décanté la couche éthérée, dont la distillation nous donne le dérivé iodé, nous avons lavé le précipité jaune pulvérulent, 5 à 6 fois à l'éther froid puis bouillant, de façon à éliminer tout excès de magnésien ou d'iodure de cyanogène qui pourraient être retenus. Ce précipité, lavé à l'éther et séché dans le vide, est une poudre jaune. Il réagit sur l'eau avec dégagement de chaleur, et l'éther extrait alors de l'iodure du cyanogène à raison de 3 à 4 gr. d'ICN pour 15 gr. de produit pulvérulent sec. Dans la solu-

tion aqueuse, on reconnaît les caractères des cyanures et iodures.

Le produit qui précipite, dans la réaction de l'iodure de cyanogène sur les magnésiens acétyléniques, contient donc, à côté du sel $Mg\ Br\ CN$ formé, une combinaison de l'iodure de cyanogène avec le bromure ou cyanure de magnésium. Cette combinaison est insoluble dans l'éther, alors que l'iodure de cyanogène y est très soluble. Elle est vraisemblablement analogue aux combinaisons déjà décrites par LANGLOIS et SCHOLL. Nous n'avons pu en déterminer la formule parce qu'elle se trouve en présence d'un excès de bromure ou cyanure de magnésium.

Il est toutefois curieux de constater la grande stabilité de cette combinaison, puisque l'iodure de cyanogène une fois qu'il y est entré, refuse de réagir sur les organo-magnésiens, même à chaud.

Si l'on veut une transformation complète du carbure acétylénique en dérivé iodé, il faut employer deux fois la quantité théorique d'iodure de cyanogène. Or comme nous l'avons déjà indiqué, cet excès d'iodure de cyanogène est difficile à éliminer.

Nous avons alors songé à substituer à l'iodure de cyanogène, l'iode dont le mode d'action sur les magnésiens a été expliqué par BODROUX (1).

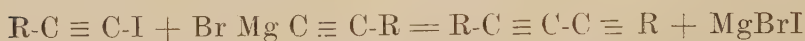
B. — ACTION DE L'IODE SUR LES MAGNÉSIENS ACÉTYLÉNIQUES

Outre le travail de IOTSITCH (loc. cit.) sur le diiodoacétylène on ne connaissait guère, dans cet ordre d'idée, que la préparation de l'iodoisopropylacétylène par action de l'iode sur le magnésien de l'isopropylacétylène. KALININE (loc. cit.), qui

(1) Bodroux: *C. R.* 1902, t. 135, p. 1350; *C. R.* 1903, t. 136, p. 1138.

a effectué cette préparation, employait un défaut d'iode de 50 % sur la théorie. Nous avons montré qu'on pouvait sans inconvénient employer l'iode en quantité presque théorique, car sa fixation sur la triple liaison n'est pas à craindre.

Par contre, nous avons mis en évidence une autre réaction secondaire qui peut, si l'on ne prend pas de précautions, devenir prépondérante. C'est une réaction entre le dérivé iodé formé au fur et à mesure de l'addition de l'iode, et le magnésien non encore transformé. Cette réaction conduit à une duplication de la molécule acétylénique :



L'emploi d'un grand défaut d'iode est plutôt néfaste car il est de nature à faciliter cette dernière réaction, le dérivé iodé se trouvant au contact d'un excès de magnésien.

Nous avons montré qu'il était possible de conduire la réaction, uniquement dans le sens de la duplication de la molécule, ce qui constitue un nouveau procédé intéressant de préparation des composés diacétyléniques.

OBTENTION DE COMPOSÉS DIACÉTYLÉNIQUES

DI-MÉTAXYLYLDIACÉTYLÈNE.

Nous avons, à titre d'exemple, réalisé dans d'excellentes conditions la réaction de duplication dans deux cas différents, et obtenu ainsi deux composés diacétyléniques : le di-métaxylyldiacétylène inconnu jusqu'alors, et le dinaphtyldiacétylène précédemment obtenu par LEROY (1) dans l'agitation à l'air de la combinaison cuivrique du naphtylacétylène avec l'ammoniaque alcoolique.

(1) Leroy : *Bull.* 1892, t. 7, p. 644.

Action de l'iode sur le magnésien du m. xylylacétylène. — Dans un essai fait en vue de l'obtention de l'iodoxylyacétylène, un magnésien avait été fait sur 20 gr. de xylylacétylène.

Le xylylacétylène bromo-magnésium ainsi obtenu avait été porté sur la machine à agiter décrite antérieurement par M. GRIGNARD (1), et additionné, peu à peu, d'une solution de 40 gr. d'iode dans 100 gr. d'éther. La réaction avait produit un léger échauffement et s'était prolongée près de 2 heures.

Dans ces conditions, la distillation de la solution étherée, après hydrolise, avait donné: 2 à 3 gr. de xylylacétylène passant vers 40-45°, sous 4 à 5 ^m/m. Puis le thermomètre avait atteint 120-123°, où il était passé 1 gr. à 1 gr. 5 d'iodoxylylacétylène dont nous reparlerons plus loin. A ce moment, ayant arrêté le chauffage, nous avons observé une solidification du contenu du ballon. Ce composé solide, de couleur brune, a été lavé à l'éther, qui l'a blanchi très rapidement. En le purifiant par de nombreuses cristallisations troublées dans un mélange composé de cinq parties d'alcool et une partie de benzine, on a obtenu finalement 8 gr. de petites aiguilles blanches.

Ces cristaux sont peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans la benzine. Ils fondent à 138° et précipitent le bichlorure de mercure alcoolique, réactif des triples liaisons. L'analyse nous montre que nous sommes bien en présence du métadixylyldiacétylène:



Analyse:

Substance = 0,1585; CO² = 0,5395; H₂O = 0,0992

	Calculé	Trouvé
C %.....	93,02	92,83
H %.....	6,98	6,95

(1) Grignard: *Bull.* 1913, t. 13, p. 952.

Ce composé n'était pas encore connu; M. MOUREU (1), qui a étudié le diphényldiacétylène, signalait l'exaltation de la réfraction moléculaire de ce dernier composé, comme étant une des plus fortes constatées jusqu'à ce jour. Il la trouvait de 12,85. Nous avons donc calculé également la réfraction moléculaire de notre dixylyldiacétylène afin d'en mesurer l'exaltation. Cette détermination est faite en solution benzénique, comme M. MOUREU l'a indiqué.

$$\text{Rm} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: } 83,35 \\ \text{trouvée: } 101,10 \end{array} \right.$$

L'exaltation que nous avons trouvée pour le dixylyldiacétylène est donc de: 17,75. Elle s'explique par le fait que ce composé présente deux triples liaisons conjuguées, et conjuguées chacune d'un noyau aromatique.

Explication de la réaction. — Afin de montrer que le composé diacétylénique prend bien naissance par action du dérivé iodé, d'abord formé, sur le magnésien, nous avons préparé 1/20 de molécule de xylilacétylène bromo-magnésium; nous l'avons ensuite additionné d'1/20 de molécule d'iodoxylylacétylène. Au bout d'une heure de léger chauffage à l'ébullition, la réaction est complète et on obtient 80 % de dixylyldiacétylène fondant à 138°.

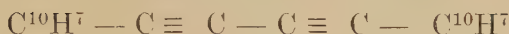
Il semble donc qu'on ait ici un procédé commode d'obtention des composés diacétyléniques. Il suffit d'ajouter à un organo-magnésien acétylénique, une quantité d'iode suffisante pour transformer la moitié de ce magnésien en dérivé iodé d'après l'équation:



puis de porter à l'ébullition, ce qui provoque la réaction entre le dérivé iodé et le magnésien, avec formation du composé diacétylénique.

(1) Moureu: *Bull.* 1906, t. 35, p. 35 et *An. ch.* 1906, t. 7, p. 545.

α DINAPHTYLDIACÉTYLÈNE



Ce produit a été obtenu avec un rendement de 80 à 82 %. Il fond à 171°, est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans la benzine ou le chloroforme. Il était déjà connu.

Analyse:

Substance = 0,1913; CO² = 0,6666; H²O = 0,0803

	Calculé	Trouvé
C %.....	95,37	95,02
H %.....	4,63	4,66

La préparation des dérivés diacétyléniques s'effectuait surtout par l'oxydation des dérivés cuivriques des carbures vrais (1), soit à l'air, soit par le ferri-cyanure de potassium en solution alcaline. Le procédé à l'iode que nous indiquons paraît beaucoup plus avantageux.

**OBTENTION
DES DÉRIVÉS ACÉTYLÉNIQUES 1-IODÉS**

Nous avons établi le mode opératoire suivant, pour la préparation, avec d'excellents rendements, des dérivés iodés 1-acétyléniques.

Le magnésien acétylénique est dilué avec un volume d'éther et refroidi dans l'eau glacée. On fait alors tomber, par une boule à brome et en filet continu, la solution de la quantité théorique d'iode dans le minimum d'éther. On agite énergiquement à la main. L'iode est décoloré au fur et à mesure de l'addition, l'iodure de magnésium formé se dissout dans l'éther en donnant une couche plus lourde qui se sépare (éthéroiodure de magnésium).

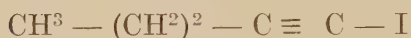
(1) Glaser: *Lieb. Ann.* 1870, t. 154, p. 159; Strauss: *Lieb. Ann.* 1905, t. 342, p. 224; Dupont: *C. R.* 1909, t. 148, p. 1523.

L'addition est terminée en 5 à 10 minutes. On hydrolyse aussitôt, on dissout dans l'acide acétique la petite quantité de magnésie provenant du léger excès de magnésien non transformé, on neutralise et on lave. La solution étherée est parfois colorée par de l'iode non absorbé; on peut s'en débarrasser par un lavage à l'hyposulfite.

Dans ces conditions, nous avons toujours obtenu le dérivé iodé avec d'excellents rendements et sans jamais observer la réaction de duplication.

A. — DÉRIVÉS IODÉS DES CARBURES
ACÉTYLÉNIQUES ALIPHATIQUES.

1-IODOPENTINE



Préparé avec un rendement de 73 %. C'est un liquide incolore, bouillant à 54° sous 23^m/m, présentant une odeur aliacée très désagréable. Il se colore légèrement en jaune, à la lumière.

Analyse:

Substance = 0,226; CO² = 0,2580; H²O = 0,0812

Substance = 0,2292; Ag I = 0,2765

	Calculé	Trouvé
C %.....	30,92	31,13
H %.....	3,60	3,99
I %.....	65,46	65,18

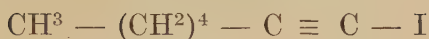
Constantes physiques:

$n_D^{19} = 1,5148$

$d_4^{19} = 1,6127$

Rm { calculée: 36,08
trouvée: 36,26

1- IODOHEPTINE



Obtenu avec un rendement de 72 %. Liquide incolore bouillant à 90-92° sous 17 ^m/_m. Au début de la distillation, il passe coloré en rose par suite d'une légère décomposition avec perte d'iode, puis ensuite parfaitement incolore. Il est bon, pour ces distillations, d'utiliser un appareil permettant de changer de fraction sans cesser le vide, ce qui permet d'éliminer facilement la première portion colorée par l'iode.

L'iodoheptine possède une odeur persistante, peu agréable; il jaunit légèrement à la longue.

Analyse:

Substance = 0,2720; CO² = 0,3751; H²O = 0,1169

Substance = 0,3055; Ag I = 0,3250

	Calculé	Trouvé
C %.....	37,83	37,60
H %.....	4,95	5,20
I %.....	57,21	57,49

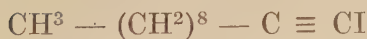
Constantes physiques:

n_D¹⁹ = 1,5123

d₄¹⁹ = 1,4701

R_m { calculée: 45,32
trouvée: 45,33

1- IODO-UNDÉCINE



Obtenu avec un rendement de 76 %. Liquide incolore, d'odeur douce, ne se colorant que faiblement à la lumière. Il bout à 143°, sous 14 ^m/_m.

Analyse:

Substance = 0,2485; CO² = 0,4307; H²O = 0,1566

Substance = 0,3037; Ag I = 0,2580

	Calculé	Trouvé
C %.....	47,48	47,27
H %.....	6,83	7,00
I %.....	45,68	45,91

Constantes physiques:

n_D¹⁹ = 1,4975

d₄¹⁹ = 1,2725

Rm { calculée: 63,80
trouvée: 63,98

**B. — DÉRIVÉS BROMÉS DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES
AROMATIQUES OU CYCLANIQUES.**

IODOPARACRÉSYLACÉTYLÈNE



Nous avons obtenu l'iodocrésylacétylène avec un rendement de 68 %. C'est un liquide à odeur anisée, qui se colore à la lumière beaucoup plus rapidement que les dérivés aliphatiques précédents. Au bout d'une huitaine de jours il est franchement brun.

Il bout à 126-127°, sous 4^m/m.

Analyse:

Substance = 0,3116; CO² = 0,5084; H²O = 0,0869

Substance = 0,2346; Ag I = 0,2292

	Calculé	Trouvé
C %.....	44,62	44,49
H %.....	2,90	3,09
I %.....	52,47	52,80

Constantes physiques:

$$n_D^{14} = 1,6494$$

$$d_4^{14} = 1,6249$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: } 50,95 \\ \text{trouvée: } 54,20 \end{array} \right.$$

IODOMÉTAXYLYLACÉTYLÈNE



Obtenu avec un rendement de 66 %. Liquide d'odeur anisée assez agréable, brunissant même à l'abri de la lumière.

Il bout à 122-123°, sous 5 m/m.

Analyse:

Substance = 0,2912; CO² = 0,4979; H²O = 0,098

Substance = 0,3245; Ag I = 0,3018

	Calculé	Trouvé
	—	—
C %.....	46,87	46,63
H %.....	3,51	3,73
I %.....	49,60	50,2

Constantes physiques:

$$n_D^{13} = 1,6396$$

$$d_4^{13} = 1,5657$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: } 55,57 \\ \text{trouvée: } 58,88 \end{array} \right.$$

α IODONAPHTYLLACÉTYLÈNE

Il nous a été impossible d'isoler le dérivé iodé de l'α naphtyllacétylène, dont le point d'ébullition doit être assez élevé, même sous un bon vide.

Pendant la distillation, il y a décomposition, avec perte d'iode. On ne peut recueillir que quelques gouttes d'un liquide très fortement coloré, sous 2 m/m. Il reste, dans le

ballon à distillation, des résines visqueuses desquelles on ne peut extraire aucun produit défini. Ce résultat était à prévoir, puisque déjà le dérivé bromé n'avait pu être extrait.

Nous avons, toutefois, montré que le dérivé iodé se forme bien dans la réaction, en conduisant celle-ci dans le sens de la duplication suivant les indications données précédemment. Il est alors possible d'isoler le dinaphtyldiacétylène, corps cristallisé fondant à 171°.

D'autre part, nous avons constaté que la petite quantité de produit fortement coloré qu'on a recueilli entre 120 et 145°, sous 2 ^m/_m, attaque le magnésium en présence d'éther, ce qui est l'indice qu'elle contient vraisemblablement le dérivé iodé.

IODOCYCLOHEXYLACÉTYLÈNE



Obtenu avec un rendement de 74 %. C'est un liquide d'odeur forte, jaunissant faiblement à la lumière.

Il bout à 85-86°, sous 5 ^m/_m, ou 125-126°, sous 35^m/_m.

Analyse:

Substance = 0,276; CO² = 0,4181; H²O = 0,122

Substance = 0,3262; Ag I = 0,3265

	Calculé	Trouvé
C %.....	41,02	41,30
H %.....	4,70	4,91
I %.....	54,27	54,09

Constantes physiques:

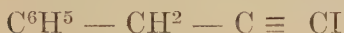
n_D²⁰ = 1,559

d₄²⁰ = 1,5779

Rm { calculée: 47,74
trouvée: 47,88

C. — DÉRIVÉS IODÉS DES CARBURES
ACÉTYLÉNIQUES ARYLALIPHATIQUES.

IODOPHÉNYLPROPINE



Obtenu avec un rendement de 69 %. C'est un liquide incolore, jaunissant faiblement à la lumière.

Il bout à 120-122°, sous 7 à 8 ^m/_m, ou 139-140°, sous 19 ^m/_m.

Analyse:

Substance = 0,3227; CO² = 0,5292; H²O = 0,0924

Substance = 0,2414; Ag I = 0,234

	Calculé	Trouvé
C %.....	44,62	44,72
H %.....	2,90	3,18
I %.....	52,47	52,38

Constantes physiques:

n_D^{11,5} = 1,6129

d₄^{11,5} = 1,6397

R_m { calculée: 50,96
trouvée: 51,36

IODOPHÉNYLBUTINE



Obtenu avec un rendement de 74 %. Liquide incolore, se colorant peu à peu, faiblement, en jaune.

Il bout à 170-171°, sous 28 ^m/_m, ou 142-143°, sous 9 ^m/_m.

Analyse:

Substance = 0,2826; CO² = 0,4851; H²O = 0,0923

Substance = 0,1989; Ag I = 0,1832

	Calculé	Trouvé
C %.....	46,87	46,81
H %.....	3,51	3,62
I %.....	49,60	49,77

Constantes physiques:

$$n_D^{13} = 1,601$$

$$d_4^{13} = 1,5814$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: } 55,57 \\ \text{trouvée: } 55,47 \end{array} \right.$$

En résumé, l'action de l'iode sur les organo-magnésiens acétyléniques nous a permis d'obtenir les dérivés 1-iodés avec d'excellents rendements. Ces dérivés sont pour la plupart très stables et se conservent très longtemps sans altération sensible, surtout pour les composés à caractère aliphatique. Les composés aromatiques sont moins stables et les rendements un peu abaissés dans cette série, peut-être en raison même de cette moindre stabilité.

En conduisant différemment la réaction, nous avons montré qu'on pouvait facilement obtenir des composés diacétyléniques, par un procédé susceptible de remplacer avantageusement celui utilisant l'oxydation des dérivés cuivriques des carbures vrais.

CHAPITRE IV

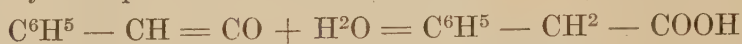
SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DES DÉRIVÉS ACÉTYLÉNIQUES 1-HALOGÉNÉS

Lorsque nous avons entrepris cette étude sur les dérivés acétyléniques 1-halogénés du type: $R - C \equiv C - X$, nous avons pensé qu'il serait peut-être possible de réaliser la saponification de l'élément halogène et son remplacement par un hydroxyle, ce qui aurait conduit au composé: $R - C \equiv C - OH$, que l'on pouvait considérer comme la forme tautomère d'un cétène: $R - CH = CO$. Et peut-être y avait-il là un moyen d'aboutir aux cétènes à partir des composés acétyléniques 1-halogénés. Cette façon de voir semblait d'ailleurs trouver une confirmation dans le fait que NEF (1), en faisant

(1) Nef: *Lieb. Ann.* 1899, t. 308, p. 314.

agir la potasse alcoolique sur le bromophénylacétylène, aboutissait à l'acide phénylacétique: $C^6H^5 - CH^2 - COOH$.

On pouvait, en effet, expliquer très facilement cette formation en admettant que l'action de la potasse donnait d'abord naissance à un cétène: $C^6H^5 - CH = CO$ qui, fixant très facilement l'eau comme on le sait, passait à l'état d'acide phénylacétique:



Les cétènes n'étaient pas encore connus à l'époque des travaux de NEF et cet auteur donnait une autre explication, sur laquelle nous aurons l'occasion de revenir plus loin, et qui est basée d'ailleurs sur d'excellents arguments.

Mais nous avons voulu nous rendre compte si la réaction marchait dans le sens qu'il nous était permis de supposer, et si ce passage transitoire par la forme cétène pouvait être saisi ou tout au moins mis en évidence.

Action des hydrates métalliques. — Nous nous sommes adressés à quelques hydrates métalliques, tels que: l'hydrate d'argent, l'hydrate de plomb, l'hydrate de calcium. Nous avons fait réagir ces hydrates sur nos différents dérivés bromés ou iodés acétyléniques en milieu rigoureusement anhydre et dans divers solvants: éther, ligroïne, benzène.

Si la réaction avait marché dans le sens désiré, nous pouvions espérer isoler, à défaut du cétène, tout au moins un produit de polymérisation bien défini (1).

Mais, à froid, comme à la température d'ébullition des différents solvants, nous n'avons jamais observé de réaction; le dérivé acétylénique 1-halogéné est retrouvé inaltéré.

Si on élève trop la température, on ne peut éviter la destruction d'une certaine quantité du dérivé acétylénique, qui ne résiste pas toujours très bien à un chauffage prolongé, mais il ne nous a jamais été possible de mettre en évidence

(1) Staundiger: *Ber.* 1911, t. 44, p. 533.

la formation d'un cétène ou d'un produit de polymérisation.

Nous avons également essayé de faire passer les vapeurs des différents dérivés bromés ou iodés acétyléniques, sur de la potasse sèche, chauffée vers 150-200°, et sous pression, réduite pour permettre la vaporisation des dérivés halogénés à cette température. La presque totalité du dérivé acétylénique est retrouvée, moins une petite partie qui est détruite.

Nous avons remplacé la potasse par l'hydrate de calcium en élevant la température jusque vers 300-320°. Dans ces conditions, une grande partie du produit est décomposée, et le reste est retrouvé inaltéré (50 % environ pour un dérivé bromé). La portion ainsi recueillie présente les mêmes constantes qu'avant son passage sur la chaux, mais l'odeur est devenue très agréable et le produit semble purifié; c'est ainsi que du bromheptine soumis à ce traitement a pu se conserver rigoureusement incolore pendant plus de deux mois.

Ces différents essais, bien que n'ayant pas donné le résultat attendu, ont permis de constater que l'halogène tenait solidement au radical acétylénique. Cette constatation s'accorde d'ailleurs avec l'expérience signalée par NEF (loc. cit.), concernant l'action de l'acétate d'argent, à 100° et pendant 7 heures, sur l'iodophénylacétylène en présence d'acide acétique. NEF a montré, en effet, que cette réaction portait, non pas sur l'atome d'iode, mais sur la triple liaison, et conduisait finalement au composé: $C^6H^5 - C(OCOCH^3)^2 - CH^2I$ résultant de la fixation de deux molécules d'acide acétique sur la triple liaison.

Devant l'insuccès des précédents essais, nous avons pensé qu'il serait peut-être intéressant d'étudier l'action de la potasse alcoolique sur nos nouveaux dérivés halogénés acétyléniques, afin de voir si elle va dans le sens indiqué par NEF pour l'iodophénylacétylène (loc. cit.). L'expérience nous a montré précisément qu'il n'en était pas toujours ainsi et que cette réaction s'accomplissait différemment suivant la nature des radicaux acétyléniques.

ACTION DE LA POTASSE ALCOOLIQUE

Nous avons déjà signalé que NEF avait obtenu de l'acide phénylacétique dans l'action de la potasse alcoolique sur le bromophénylacétylène. Il donne de cette réaction l'explication suivante :

« Il y a d'abord fixation d'une molécule d'alcool sur la triple liaison et formation du composé $C^6H^5 - CH = C \begin{matrix} \text{Br} \\ \text{OC}^2H^5 \end{matrix}$ qu'il a été impossible d'isoler, mais dont on peut admettre l'existence étant donné que le composé chloré correspondant : $C^6H^5 - CH = C \begin{matrix} \text{OC}^2H^5 \\ \text{Cl} \end{matrix}$ est connu. Ce composé est ensuite transformé, par la potasse, en éther, puis acide phénylacétique qui est le produit principal de la réaction. »

Mais comme d'autre part, NEF avait pu isoler, à côté de cet acide, une petite quantité de phénylacétylène, il admettait que la réaction pouvait se faire d'une façon différente : une molécule d'alcool se fixe sur l'élément halogène devenu trivalent et donne : $C^6H^5 - C \equiv C - Br \begin{matrix} H \\ \text{OC}^2H^5 \end{matrix}$; ce composé se décompose spontanément en phénylacétylène d'une part, et $BrOC^2H^5$ d'autre part, ce dernier donnant : HBr et CH^3CHO (résines aldéhydiques).

A l'appui de cette hypothèse sur la trivalence de l'halogène, on peut d'ailleurs citer l'action de la potasse alcoolique sur les tétrahalogénures de carbone, qui s'effectue par un processus analogue, et l'isolement d'un composé ayant un iode trivalent (1), tel que : $C^6H^5 - C \equiv C - I \begin{matrix} NH - C^6H^5 \\ H \end{matrix}$ formé dans l'action de l'aniline sur l'iodophénylacétylène.

(1) Nef : *Lieb. Ann.* 1899, t. 308, p. 299.

Action de la potasse alcoolique sur le bromo-undécine.

Notre premier essai a porté sur le bromo-undécine.

Vingt-trois grammes de bromo-undécine (1/10 de molécule) ont été traités par une solution de 15 gr. de potasse dans 45 gr. d'alcool, soit à 25 %. Par chauffage à l'ébullition, il se produit au bout de peu de temps un dépôt de bromure de potassium; l'action est prolongée pendant 5 heures.

A ce moment le liquide présente une coloration rouge et il y a au fond du ballon un dépôt important de bromure de potassium.

On ajoute à cette solution alcaline alcoolique, 200 cm³ d'eau, environ. Il surnage une huile rouge insoluble; on épuise à l'éther et on obtient ainsi une solution éthérée A.

La solution alcaline ainsi épuisée est neutralisée par l'acide chlorhydrique: il se précipite une petite quantité d'une huile brune qui monte à la surface. On épuise à l'éther et on obtient ainsi une solution B.

a) *Traitement de la solution A d'épuisement direct.* --- Après avoir chassé l'éther, nous avons soumis le résidu à la distillation dans le vide.

Nous avons d'abord recueilli 7 à 8 gr. d'un liquide passant à 91-92°, sous 26 m/m, et dont une goutte produit, dans le réactif de Béhal, un précipité extrêmement abondant; cette propriété, son point d'ébullition, ses constantes nous indiquent que c'est de l'undécine.

La température s'élève ensuite quelque peu et on recueille 3 gr. 5 à 4 gr. entre 92° et 112°, sous 26 m/m, précipitant encore le réactif de Béhal. Une nouvelle distillation de cette fraction donne encore 1 gr. à 1 gr. 5 d'undécine. Enfin, plus haut, vers 135-140°, sous 26 m/m, on recueille 2 à 3 gr. d'un composé que nous n'avons pu isoler à l'état pur, mais qui, par une nouvelle ébullition prolongée avec de la potasse alcoolique à 25-30 %, a fourni de l'acide undécanoïque: $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^8 -$

$\text{CH}^2 - \text{COOH}$ fondant à 28° et identique à celui isolé dans la deuxième solution étherée. Enfin, au-dessus de cette fraction, il reste dans le ballon un faible résidu résineux, indistillable.

Il est possible qu'on soit en présence du produit intermédiaire de fixation de l'alcool, que NEF a signalé dans le cas du bromophénylacétylène et qu'il n'a jamais réussi à isoler. Il ne nous a pas été possible non plus d'obtenir un produit donnant à l'analyse des chiffres satisfaisants.

b) *Traitement de la solution B.* — La solution étherée d'épuisement de la liqueur acidifiée nous donne, par distillation, 2 gr. d'acide undécanoïque p. e. $173-174^\circ$, sous 15 mm ; p. f. 28° .

Analyse:

Substance = 0,2224; $\text{CO}^2 = 0,5771$; $\text{H}^2\text{O} = 0,2410$

	Calculé	Trouvé
C %.....	70,96	70,76
H %.....	11,82	12,04

En résumé, la réaction a donné 9 gr. d'undécine, soit 60 % environ de la théorie possible et 15 % seulement d'acide undécanoïque. Devant ce résultat qui est, au point de vue quantitatif, en opposition avec celui obtenu par NEF sur le bromophénylacétylène, nous avons voulu examiner d'une façon systématique l'action de la potasse alcoolique sur nos dérivés bromés et iodés des différentes séries.

Tous ces essais ont été effectués en opérant comme dans le cas précédent et dans les mêmes conditions.

Action sur le bromopentine

L'action de la potasse alcoolique donne surtout du pentine (40 à 50 %). On peut le recueillir directement, à cause de sa volatilité, pendant le chauffage à reflux avec la potasse, en le faisant se dégager dans une solution alcoolique de nitrate d'argent qu'il précipite abondamment. On le régénère de sa combinaison argentique par l'acide nitrique.

Nous n'obtenons que 15 % environ d'acide pentanoïque : $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^3 - \text{COOH}$, p. e. 183-185°, sous 751 m/m .

Action sur le bromoheptine

Le produit principal de la réaction est l'heptine (55 à 60 %). On obtient à côté 10 à 15 % d'acide heptanoïque : $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^5 - \text{COOH}$, p. e. 120°, sous 18 m/m , ou 220-223°, sous 747 m/m .

Action sur le bromocrésylacétylène

Dans le cas du bromocrésylacétylène, la réaction est inversée et on ne trouve plus le carbure qu'en petite quantité. La réaction principale fournit l'acide para-crésyl-acétique $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ fondant à 92-93° et bouillant vers 263-265°.

C'est ainsi que 19 gr. de bromocrésylacétylène (1/10 de molécule) nous ont donné : 7 à 8 gr. d'acide crésylacétique, soit 55 à 60 % et 1 à 2 gr. seulement de crésylacétylène.

Nous avons également obtenu 2 à 3 gr. d'une portion passant à 110-120°, sous 20 m/m , qui doit vraisemblablement contenir le produit intermédiaire de fixation de l'alcool, car un traitement ultérieur et prolongé par la potasse alcoolique, la transforme en acide crésylacétique.

Action sur le bromoxylylacétylène

Avec le bromométaxylylacétylène, le résultat est le même que dans le cas précédent.

La réaction principale donne l'acide m. xylylacétique : $\begin{matrix} 1 & \text{CH}^3 \\ 3 & \text{CH}^3 \end{matrix} \rangle \text{C}^6\text{H}^3 - \text{CH}^2 - \text{COOH}$ fondant à 104-105°, bouillant vers 265° et on n'obtient qu'une petite quantité de m. xylylacétylène.

C'est ainsi que 20 gr. de bromoxylylacétylène nous ont donné 9 gr. environ d'acide m. xylylacétique, soit 55 à 60 %, et 1 gr. à 1 gr. 5 seulement de m. xylylacétylène.

Mais il s'est formé, en outre, comme d'ailleurs dans le cas du bromocrésylacétylène, une certaine quantité de résines noires qui adhèrent au ballon dans lequel on a fait la réaction

Action sur le bromocyclohexylacétylène

Dans le cas du bromocyclohexylacétylène, c'est la formation du carbure acétylénique qui redevient la réaction principale, comme dans le cas des composés aliphatiques étudiés plus haut.

18 gr. de bromocyclohexylacétylène ont donné 5 gr. à 5 gr. 5 de cyclohexylacétylène (p. e. 130-132), soit 50 à 55 % et 1 à 2 gr. d'acide cyclohexylacétique : $C^6H^{11} - CH^2 - CO^2 H$ fondant à 29-30° et bouillant à 243-245° sous 752 ^m/_m, soit 15 à 20 %.

Action sur le bromophénylpropine

La réaction se passe ici comme pour les composés aliphatiques. Le produit principal de la réaction est le carbure acétylénique mais celui-ci étant, en la circonstance très fragile, il se forme une assez grosse quantité de résines et on recueille seulement 25 % environ de carbure acétylénique. Nous avons d'ailleurs été surpris de constater que ce carbure était le bisubstitué : $C^6H^5 - C \equiv C - CH^3$. Il passe en effet vers 73-75° sous 15 ^m/_m, ne précipite pas le réactif de Béhal, mais précipite le bichlorure de mercure alcoolique. Le carbure vrai qui a du se former tout d'abord, a été isomérisé par la potasse, en donnant le phénylpropine substitué dont M. LESPIAU situe le point d'ébullition à : 76° sous 16 ^m/_m.

20 gr. de bromophénylpropine ont ainsi donné 3 à 4 gr. du carbure bisubstitué et 1 gr. à 1 gr. 5 d'acide phénylpropionique : $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - COOH$ fondant à 48-49°, soit 10 à 15 %.

Action sur le bromophénylbutine

Nous avons obtenu encore dans ce cas une nette prédominance de la réaction engendrant le carbure.

21 gr. de dérivé bromé nous ont donné 7 gr. de phénylbutine précipitant le réactif de Béhal, bouillant à 187° sous 750 mm , soit 50 à 55 % de la théorie possible.

A côté nous avons obtenu 3 gr. de l'acide phénylbutanoïque correspondant : $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, fondant à 47° , soit 20 % environ de la théorie.

Action sur les dérivés 1-iodés.

Nous avons examiné en second lieu la réaction sur tous nos nouveaux composés acétyléniques 1 iodés.

L'action de la potasse alcoolique a été conduite exactement comme dans le cas des dérivés bromés et a porté sur les composés suivants :

Iodopentine, Iodoheptine, Iodo-undécine, Iodocrétylacétylène, Iodoxylylacétylène, Iodocyclohexylacétylène, Iodophénylpropine, Iodophénylbutine.

L'ébullition des dérivés iodés avec la potasse alcoolique provoque assez rapidement un dépôt d'iodure de potassium et la liqueur brunit plus ou moins suivant qu'on a affaire à des dérivés aromatiques nucléaires ou à caractère aliphatique ; mais on observe dans tous les cas la formation de résines noires adhérant au ballon.

Après dilution de la liqueur, l'épuisement direct à l'éther nous a toujours donné le carbure acétylénique à raison de 70 à 85 % de la quantité théorique. Mais c'est l'unique réaction qui se produise et nous n'avons jamais pu isoler l'acide correspondant $\text{RCH}_2 - \text{COOH}$ comme dans le cas des dérivés bromés.

Interprétation des résultats.

En résumé, les dérivés acétyléniques 1 iodés : $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{I}$, traités par la potasse alcoolique nous ont toujours conduit au carbure acétylénique $\text{R} - \text{C}\equiv\text{CH}$ et uniquement à ce carbure.

Les dérivés bromés : $R - C \equiv C - Br$ nous ont donné simultanément le carbure : $R - C \equiv CH$ et l'acide $R - CH^2 - COOH$; et nous avons pu montrer que :

1° Lorsque le radical R soudé au groupe acétylène est aromatique, on obtient surtout l'acide et une petite quantité seulement de carbure.

2° Lorsque ce radical est aliphatique ou à caractère aliphatique (cyclanique, arylaliphatique), la réaction principale est la formation du carbure.

Nous avons interprété nos résultats de la façon suivante :

L'obtention du carbure acétylénique pouvant être expliqué par la formation intermédiaire d'un composé d'addition sur l'halogène devenu trivalent $R - C \equiv C - I < \begin{matrix} H \\ OC^2H^5 \end{matrix}$,

il est évident que cette réaction sera plus ou moins facilitée suivant que l'halogène aura plus ou moins d'aptitude à présenter cette trivalence. Or, cette trivalence possible de l'halogène est en relation avec son affinité pour la chaîne acétylénique, et plus cette affinité sera forte, c'est-à-dire plus l'halogène sera solidement soudé, moins il possédera d'affinité libre permettant la formation de ce complexe d'addition.

Dans le cas des dérivés iodés, l'iode étant moins fortement attaché que le brome, ainsi que nous le montrerons plus loin, peut facilement présenter ces deux valences supplémentaires et c'est sur lui que portera la réaction. On obtient en effet le carbure acétylénique.

Dans le cas des dérivés bromés acétyléniques aromatiques : $Ar - C \equiv C - Br$, le radical aromatique (1) d'une part, et le brôme d'autre part, présentent chacun une forte affinité pour le groupe acétylène. La triple liaison se trouve un peu relâchée, et c'est sur elle que portera le plus facilement la réaction d'addition de l'alcool. On obtient en effet l'acide : $Ar - CH^2 - COOH$ suivant l'interprétation de NEF.

(1) Orékhoff : *Rev. gén. Sc.* 1923.

Lorsque le dérivé bromé est à caractère aliphatique $R - C \equiv C - Br$, le radical aliphatique présentant comme on le sait, une plus faible affinité, il s'en suit que la triple liaison entre les deux carbones, se trouve renforcée et montre, par conséquent, moins de tendance à s'ouvrir. La réaction d'addition portera plus volontiers sur l'halogène.

C'est le cas, en effet, où on obtient le carbure.

Nous montrerons d'ailleurs plus loin, comme confirmation de ce point de vue, que dans ces dérivés acétyléniques aliphatiques 1-halogénés, la triple liaison s'ouvre difficilement et résiste notamment d'une façon rigoureuse, à l'hydratation par l'acide sulfurique, qui est pourtant l'agent hydratant habituel des triples liaisons.

ACTION DES AGENTS D'HYDRATATION

1° ACTION SUR L'ACIDE SULFURIQUE.

La triple liaison des hydrocarbures acétyléniques est susceptible de fixer les éléments de l'eau sous l'influence de l'acide sulfurique. Celui-ci agit, comme on le sait, en donnant un acide sulfonique qui est ensuite hydrolysé, et tout se passe, comme si une molécule d'eau avait été fixée sur la triple liaison. C'est ainsi que les carbures vrais sont transformés en méthylcétones (1).

Nous avons donc étudié l'action de ce réactif sur nos dérivés halogénés acétyléniques. Lorsque la réaction a été possible, elle nous a conduit aux cétones bromométhylées ou iodo-méthylées correspondantes. Dans certains cas cependant, l'acide sulfurique est resté sans action.

(1) Béhal: *An. ch.* 1888, t. 15, p. 270.

A. — Sur les dérivés acétyléniques 1-bromés.

Bromométhyl-crésyl-cétone



6 gr. de bromocrésylacétylène sont agités mécaniquement à froid pendant une heure avec, 16 cm³ d'acide sulfurique concentré étendus de 16 cm³ d'acide acétique cristallisable.

Le dérivé bromé se dissout peu à peu et le liquide noircit assez fortement.

L'agitation terminée, on verse sur la glace. Il y a précipitation de paillettes jaunes que l'on essore et lave à l'eau. Par purification dans l'alcool on obtient 4 gr. de petits cristaux fondant à 48°. C'est la para-crésylméthylcétone que VERLEY a obtenue dans l'action du brome sur la crésylméthylcétone en solution chloroformique (1).

Le rendement obtenu est donc de 60 à 62 % en produit pur ; il a été diminué par la destruction d'une certaine quantité de dérivé bromé, résinifié par l'acide sulfurique.

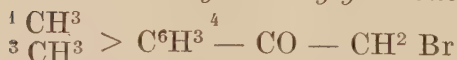
Cette bromométhylcrésylcétone nous a donné une semicarbazone se sublimant vers 153° et fondant à 159-160°. Son dosage d'azote nous a confirmé la formule :



Analyse :

	Substance = 0,1156 ;	
	Azote = 16 cm ³ ; t = 16° ; p = 742 mm	
	Calculé	Trouvé
N %.....	15,5	15,7

Bromométhyl-métaxylyl-cétone



En opérant de la même façon nous avons obtenu, à partir

(1) Verley: *Bull.* 1897, t. 17, p. 909.

de 8 gr. de bromométaxylylacétylène, 5 gr. 5 à 6 gr. de bromométhyl-métaxylyl-cétone.

Cette cétone bout à 150° sous 9 ^m/_m et fond à 42°. Elle donne une semicarbazone se sublimant dès 150° et fondant vers 153-155°.

Elle a été préparée par W. A. JACOBS (1) par action du bromure de bromacétyle sur le m. xylène en présence d'AlCl³. Cet auteur indique également 42° comme point de fusion.

Bromométhyl-anisyl-cétone



Le bromoanisylacétylène nous a donné de la même façon la bromométhylanisylcétone déjà préparée par KUNCKELL (2). Elle fond à 72-73° et donne une semicarbazone se sublimant et fondant, en se décomposant, vers 165°.

Nous avons soumis au même traitement par l'acide sulfurique en solution acétique, les autres dérivés bromés à caractère aliphatique :

Bromopentine, Bromoheptine, Bromoundécine, Bromocyclohexylacétylène, Bromophénylpropine, Bromophénylbutine.

Dans aucun de ces cas nous n'avons observé de fixation d'eau sur la triple liaison. Après l'hydrolyse le dérivé est retrouvé inaltéré. Les constantes physiques sont rigoureusement les mêmes, mais, et c'est là une remarque faite à propos de l'action de la chaux, le produit présente une odeur plus agréable et se conserve mieux.

L'emploi d'acide sulfurique concentré n'a pas mieux réalisé l'hydratation, pas plus que l'ébullition, même prolongée pendant une dizaine d'heures, avec une solution d'acide sulfurique à 40 %.

Ces dérivés à caractère aliphatique sont donc absolument réfractaires à l'hydratation par l'acide sulfurique.

(1) Jacobs et Heidelbergger: *Centr. Bl.* 1915, t. 2, p. 699.

(2) F. Kunkell: *Ber.* 1898, t. 31, p. 173.

Nous pensons qu'il est bon, de rapprocher de ce fait, une constatation faite par MM. MOUREU et LAZENNEC (1) relative à l'inégalité d'action de l'acide sulfurique concentré sur les nitriles acétyléniques, suivant qu'ils appartiennent à la série grasse ou aromatique. Dans le premier cas l'acide sulfurique hydrate la fonction nitrile, mais non la triple liaison ; dans le second, par contre, la fonction nitrile et la triple liaison sont hydratées simultanément.

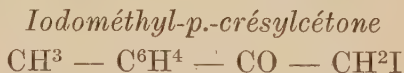
Pour obtenir les cétones bromométhylées correspondantes il a fallu nous adresser aux sels mercuriques qui permettent, plus ou moins facilement d'ailleurs, l'ouverture de la triple liaison dans tous les cas.

B. — Sur les dérivés acétyléniques 1-iodés.

Les dérivés iodés nous ont conduit aux mêmes constatations que les dérivés bromés.

Dans la série des composés aliphatiques ou à caractère aliphatique, l'acide sulfurique est sans action et laisse le produit inaltéré, sauf une petite portion qu'il résinifie.

Dans la série aromatique il conduit aux cétones iodométhylées correspondantes.



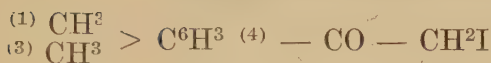
8 gr. d'iodocrésylacétylène, traités par l'acide sulfurique en milieu acétique, nous ont donné, à côté d'une certaine quantité de goudrons, 4 gr. à 4 gr. 5 d'iodométhyltolylcétone (2).

Cette cétone fond à 41-42°. Elle donne une semicarbazone se sublimant dès 142° et fondant vers 154-156° en se décomposant.

(1) C. R. 1906, t. 142, p. 213.

(2) W. Jacobs et Heidelberger: *Centr. Bl.* 1915, t. 2, p. 699.

Iodométhyl-métaxylyl-cétone



8 gr. d'iodoxylylacétylène traités comme précédemment nous ont conduit à 4 gr. 5 à 5 gr. d'iodométhylmétaxylylcétone.

Cette cétone n'était pas encore connue. Elle fond à 32-33° et bout à 140-142° sous 4^m/m.

Analyse :

Substance = 0,2632 ; CO² = 0,4190 ; H²O = 0,1015

Substance = 0,2191 ; AgI = 0,187

	Calculé	Trouvé
C %.....	43,79	43,42
H %.....	4,01	4,28
I %.....	46,35	46,12

Elle donne une semicarbazone se sublimant vers 150° et fondant vers 160° en se décomposant. Abandonnée à l'air, cette semicarbazone perd de l'iode en se colorant légèrement.

2° ACTION DES SELS MERCURIQUES.

La fixation d'une molécule d'eau sur une triple liaison est susceptible d'être réalisée aussi par le bichlorure de mercure. Celui-ci, qui est d'ailleurs un réactif des triples liaisons, agit par un processus bien connu (1) en donnant d'abord un complexe d'addition insoluble, qui est ensuite hydrolysé.

A. — Dérivés acétyléniques 1-bromés

Nos dérivés acétyléniques 1-bromés précipitent le bichlorure de mercure en solution alcoolique, en donnant un com-

(1) Hofman: *Ber.* 1904, t. 37, p. 4460 ; Biltz et Mumm: *Ber.* 1904, t. 37, p. 4417.

plexe insoluble. L'hydrolyse de celui-ci, par ébullition avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, nous a conduit à la cétone bromométhylée correspondante, ainsi que nous l'a montré un essai sur le bromo-undécine, qui a donné la bromométhylnonylcétone. Mais, la cétone formée est difficile à isoler à l'état pur, par suite de la solubilité du bichlorure de mercure dans la plupart des solvants organiques et de sa volatilité relativement facile. La cétone obtenue est plus ou moins souillée de bichlorure de mercure.

Emploi du sulfate mercurique. — On ne rencontre pas cet inconvénient lorsqu'on utilise le réactif préconisé par Denigès (1). C'est une solution acide de sulfate mercurique préparée en dissolvant 50 gr. d'oxyde de mercure dans 200 gr. d'acide sulfurique et 1.000 gr. d'eau.

On fait bouillir ce réactif et on y fait tomber peu à peu le produit à hydrater, à raison de $1/2$ molécule de ce dernier pour 300 mc^3 du réactif précédent. On prolonge ensuite l'ébullition pendant $1/2$ heure environ, puis la cétone formée est entraînée à la vapeur.

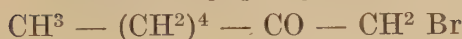
Il nous a été possible, dans ces conditions, d'hydrater nos dérivés bromés dans tous les cas, et nous avons pu ainsi obtenir les cétones bromométhylées, des dérivés aliphatiques qui n'avaient pu être hydratés par l'acide sulfurique.

Mais, alors que les dérivés aromatiques nucléaires sont hydratés intégralement, nous avons observé, une fois encore cette résistance à l'hydratation des composés à caractère aliphatique, qui se traduit par une réaction incomplète. Même en prolongeant l'ébullition pendant une heure après la fin de l'addition, nous avons toujours retrouvé, à côté de la cétone attendue, 10 à 20 % de dérivé acétylénique inaltéré.

Les cétones bromométhylées suivantes, obtenues par cette méthode n'avaient jamais encore été préparées.

(1) Denigès: *Bull.* 1902, t. 27, p. 3.

Bromométhyl-pentyl-cétone



Obtenue à partir du bromheptine avec un rendement de 70 %. C'est un liquide incolore, d'odeur piquante, irritant les yeux. Il bout à 95-97° sous 17-18 m/m.

Analyse :

Substance = 0,204 ; CO^2 = 0,3244 ; H^2O = 0,1285

Substance = 0,2435 ; Ag Br = 0,2392.

	Calculé	Trouvé
C %.....	43,52	43,36
H %.....	6,78	6,99
Br %.....	41,40	41,80

Constantes physiques :

$$n_D^{12} = 1,4653$$

$$d_4^{12} = 1,2507$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée : 42,30} \\ \text{trouvée : 42,68} \end{array} \right.$$

Cette cétone donne une semicarbazone fondant en se décomposant vers 245-248°.

Bromométhyl-nonyl-cétone



Obtenue à partir du bromo-undécine avec un rendement de 65 à 70 %. C'est un corps cristallisé, fondant à 25-26° ; bouillant à 147-150° sous 19-20 m/m.

Substance = 0,2227 ; CO^2 = 0,4344 ; H^2O = 0,1760

Substance = 0,2344 ; Ag Br = 0,1754.

	Calculé	Trouvé
C %.....	53,01	53,19
H %.....	8,43	8,78
Br %.....	32,12	31,84

Elle donne une semicarbazone fondant vers 235-238° en se décomposant.

Bromométhylcyclohexylcétone



Obtenue avec un rendement de 72 % à partir du bromocyclohexylacétylène.

La bromométhylcyclohexylcétone est un liquide incolore, d'odeur piquante, irritant fortement les yeux. Bout à 124-125° sous 24-25 mm.

Analyse :

Substance = 0,2715 ; CO² = 0,4642 ; H²O = 0,160

Substance = 0,2905 ; Ag Br = 0,2645.

	Calculé	Trouvé
C %.....	46,82	46,63
H %.....	6,34	6,54
Br %.....	39,02	38,72

Constantes physiques :

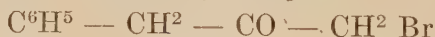
$$n_D^{12} = 1,5072$$

$$d_4^{20} = 1,3616$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée : 44,72} \\ \text{trouvée : 44,82} \end{array} \right.$$

Elle donne une semicarbazone fondant à 181-182° en se sublimant.

Bromométhylbenzylcétone



Obtenue à partir du bromophénylpropine. Elle se présente en cristaux fondant à 58°.

Analyse :

Substance = 0,2311 ; CO² = 0,3942 ; H² = 0,0837

Substance = 0,3131 ; Ag Br = 0,2568.

	Calculé	Trouvé
C %.....	46,75	46,52
H %.....	3,89	4,02
Br %.....	34,63	34,90

Donne une semicarbazone fondant en se sublimant vers 225-230°.

B. — Dérivés acétyléniques 1-iodés.

Le bichlorure de mercure provoque l'hydratation de la triple liaison des dérivés iodés acétyléniques, mais on n'aboutit pas au produit attendu. Nous avons en effet trouvé qu'on obtient, non pas la cétone iodométhylée, mais la cétone chlorométhylée par suite de la réaction du bichlorure de mercure, sur l'atome d'iode qui s'élimine à l'état d'iodure de mercure et est remplacé par un atome de chlore.

Cette élimination de l'iode se fait pendant l'agitation avec la solution alcoolique de bichlorure, car le complexe d'addition obtenu, ne contient déjà plus d'iode.

Nous avons montré, par quelques exemples dans chaque série, que cette réaction se produisait aussi bien avec les composés aromatiques qu'avec les composés aliphatiques.

Les cétones chlorométhylées obtenues, sont souvent souillées d'iodure de mercure, celui-ci étant soluble dans la plupart des solvants. Pour l'éliminer nous avons utilisé sa faible solubilité dans la ligroïne.

Chlorométhylnonylcétone



Obtenue en hydratant par le bichlorure de mercure, l'iodo-undécine. La cétone obtenue fond à 44-45° et donne une semicarbazone fondant en se décomposant vers 155-157°.

Analyse :

Substance = 0,2191 ; CO² = 0,515 ; H²O = 0,1981

Substance = 0,2516 ; AgCl = 0,1802.

	Calculé	Trouvé
C %.....	64,54	64,10
H %.....	10,20	10,04
Cl %.....	17,35	17,70

Chlorométhylxylylcétone



Obtenue par hydratation de l'iodoxylylacétylène par le bi-chlorure de mercure.

Cette cétone fond à 62-63° et avait déjà été obtenue dans l'action du chlorure de chloracétyle sur le m. xylène (1).

Chlorométhylbenzylcétone



Nous l'avons obtenue par hydratation de l'iodophénylpropine. Elle fond à 72°. Elle était également connue (2).

Emploi du sulfate mercurique. — Nous avons alors tenté d'obtenir les cétones iodométhylées au moyen du réactif de DENIGÈS et suivant les indications précédemment données. Les dérivés acétyléniques 1-iodés, traités par ce réactif nous ont conduit aux méthylcétones correspondantes. Il y a donc bien hydratation de la triple liaison, mais il se produit simultanément un phénomène de réduction, vraisemblablement sous l'influence des sels mercurieux formés, qui transforme le

(1) F. Kuncell: *Ber.* 1897, t. 30, p. 579.

(2) D.-A. Clibbens: *Centr. Bl.* 1916, t. 1, p. 97.

groupement CH^2I , d'abord formé, en groupement CH^3 . L'iode est retrouvé à l'état d'iodure de mercure.

Nous avons ainsi obtenu, à partir des dérivés iodés appartenant à diverses séries, les méthylcétones suivantes :

Méthylpentylcétone à partir de l'iodoheptine. Elle bout à $151-153^\circ$. Semicarbazone fusible à 123° .

Méthylnonylcétone à partir de l'iodo-undécine. Elle bout à 125° sous 27 mm , fond à 14° . Semicarbazone fusible à 122° .

Para-crésylméthylcétone à partir de l'iodocrésylacétylène. Bout à 107 sous $17-18 \text{ mm}$. Semicarbazone fusible à $205-207^\circ$.

Essai avec l'iodure de mercure. — Nous avons examiné en dernier lieu si la triple liaison des dérivés iodés était susceptible de s'hydrater par le réactif de MM. LEBEAU et DAMIENS (1) c'est-à-dire une solution d'iodure de mercure dans l'iodure de potassium. Ce réactif, qui précipite en blanc les carbures acétyléniques en se fixant sur leur triple liaison, n'a pas précipité nos dérivés iodo-acétyléniques. M. PICON (2) qui avait rencontré des difficultés pour précipiter les carbures acétyléniques de forte condensation en carbone, indiquait que la dilution de la solution d'iodomercurate par son volume d'alcool, augmentant la solubilité du carbure, facilitait la réaction. Nous avons suivi cette indication sans, pour cela, obtenir d'hydratation, même par ébullition de la solution hydroalcoolique.

En résumé, ces expériences d'hydratation de la triple liaison des dérivés acétyléniques 1-halogénés, nous ont montré :

1° Que les dérivés bromés et iodés appartenant à la série aromatique nucléaire, peuvent être hydratés facilement par l'acide sulfurique et conduisent aux cétones bromo ou iodo-méthylées correspondantes.

2° Que ces dérivés, lorsqu'ils appartiennent à la série ali-

(1) C. R. 1913, t. 156, p. 557.

(2) Picon : Thèse Paris 1919.

phatique, résistent rigoureusement à l'hydratation par l'acide sulfurique.

3° Que les sels de mercure réalisent l'hydratation dans tous les cas, mais plus difficilement cependant pour les dérivés de la série aliphatique. On peut, de cette façon, obtenir les cétones bromométhylées à partir des dérivés brômés aliphatiques correspondants.

4° Que dans le cas des dérivés iodés à caractère aliphatique, où l'acide sulfurique est sans action, le bichlorure de mercure produit bien l'hydratation de la triple liaison, mais il réagit aussi sur l'atome d'iode et conduit à la cétone chlorométhylée. Le sulfate mercurique hydrate, lui aussi, la triple liaison mais provoque une réduction portant sur l'atome d'iode et conduisant à la méthylcétone.

ACTION DES HALOGÈNES

On peut fixer une molécule de brôme ou une molécule d'iode sur nos dérivés acétyléniques 1-halogénés et obtenir ainsi des dérivés éthyléniques trihalogénés.

Mais, alors que la fixation de brôme se fait rapidement et à froid, il est nécessaire de chauffer pour fixer l'iode, et cette fixation paraît encore plus laborieuse pour les dérivés à caractère aliphatique.

Lorsque les dérivés tri-halogénés sont liquides et qu'on est obligé de les séparer par distillation, il se produit toujours une certaine décomposition, même sous un bon vide, et les produits obtenus ne donnent pas de très bons chiffres à l'analyse. Nous indiquerons quelques exemples.

Action de l'iode sur l'iodo-undécine.

10 gr. d'iodo-undécine sont ajoutés à une solution de 9 gr. 4 d'iode dans 50 gr. d'éther. Après 36 heures de contact à la température du laboratoire, la quantité d'iode fixée est insignifiante et on retrouve 7 gr. d'iodo-undécine inaltéré, Eb: 128-129° sous 7 ^m/_m.

L'essai est recommencé en faisant bouillir la solution éthérée pendant une vingtaine d'heures.

On peut alors extraire un produit passant à 168-173° sous 3^{m/m} en perdant de l'iode.

Analyse :

Substance = 0,3138 ; Ag I = 0,4105
 I % calculé pour $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^8 - \text{CI} = \text{CI}^2 = 71,62 \%$
 Trouvé = 70,70

Action de l'iode sur l'iodocrésylacétylène.

2 gr. 6 d'iodocrésylacétylène sont ajoutés à une solution de 2 gr. 7 d'iode dans 20 gr. d'éther. On abandonne 24 heures à froid, puis chauffe 3 heures à l'ébullition pour terminer. Après enlèvement de l'iode en excès, l'évaporation de la solution éthérée, laisse un résidu cristallisé.

C'est le dérivé triiodé : $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CI} = \text{CI}^2$ fondant à 70-71°.

Analyse :

Substance = 0,3103 ; Ag I = 0,4390
 Calculé Trouvé

I %..... 76,8 76,4

Action du brome sur l'iodocyclohexylacétylène.

3 gr. 4 de brôme dissous dans 15 gr. de chloroforme tombent, goutte à goutte, sur 5 gr. d'iodocyclohexylacétylène refroidis dans l'eau glacée.

Après lavage à la soude diluée, puis à l'eau, on chasse le chloroforme et distille dans le vide. On recueille 6 gr. de liquide passant à 140-145° sous 4^{m/m} en perdant de l'iode.

Analyse :

Substance = 0,251 ; 2 Ag Br + Ag I = 0,3844
 Calculé Trouvé

Br^2I %..... 72,84 71,90

Action du brome sur l'iodophénylpropine.

Dans les mêmes conditions que précédemment on obtient un liquide passant entre 150 et 160° sous 3^{m/m} sans palier bien défini et en perdant un peu d'iode.

C'est sans doute le composé: $C^6H^5 CH^2 - CBr = CI Br$.

Analyse :

Substance = 0,254 ;	2 Ag Br + AgI = 0,3812
	Calculé Trouvé
	— —
Br ² I %.....	71,39 70,49

Action du sodium.

Le sodium, réagissant sur nos différents dérivés brômés ou iodés acétyléniques, en milieu étheré ou benzénique (1), ne nous a jamais donné de réaction de duplication.

Nous avons toujours obtenu le carbure acétylénique :



Action du magnésium en présence d'éther.

4 gr. 5 d'iodoheptine sont ajoutés à 0 gr. 5 de magnésium recouverts par 10 gr. d'éther. En amorçant par un petit grain d'iode et chauffant au bain-marie, une réaction se déclare ; le magnésium disparaît peu à peu. On obtient ainsi le dérivé magnésien : $CH^3 - (CH^2)^4 - C \equiv C - Mg I$ qui décomposé par l'eau donne 1 gr. 5 d'heptine : Eb. 100-102°.

Tous nos dérivés iodés ont donné ainsi les dérivés organomagnésiens correspondants.

Par contre il a été impossible d'obtenir dans les mêmes conditions, les magnésiens de nos dérivés brômés. Le chauff-

(1) Nef: *Lieb. Ann.* 1899, t. 308, p. 298.

fage, l'amorçage avec un grain d'iode ou une petite quantité de $C^2H^5 - Mg - Br$, n'ont jamais réussi à provoquer la réaction.

Il est bien évident qu'il ne saurait être question de préparer les dérivés magnésiens du type $R - C \equiv C - Mg I$ à partir des dérivés iodés acétyléniques correspondants. On arrive plus simplement au même résultat en partant du carbure acétylénique :



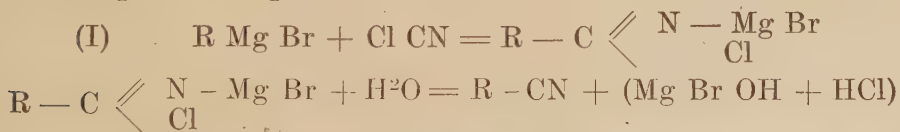
Mais l'intérêt de ces essais, est de nous avoir montré que la liaison du brome avec le groupe acétylène, est beaucoup plus forte que celle de l'iode, puisqu'elle n'est pas susceptible de s'ouvrir pour donner le dérivé magnésien.

Cette constatation s'accorde parfaitement avec les faits signalés précédemment, concernant l'action de la potasse alcoolique sur les dérivés acétyléniques 1-iodés et 1-bromés. Elle est également en accord avec ce que nous avons observé lors de l'hydratation de nos dérivés halogénés par le sulfate mercurique, où il se produit, en effet, une action réductrice qui arrache l'iode, mais non le brome.

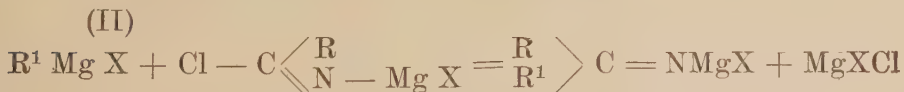
CHAPITRE V

ACTION DU CHLORURE DE CYANOGENÈ SUR QUELQUES MAGNÉSIENS ACÉTYLÉNIQUES.

MM. GRIGNARD, BELLET et Ch. COURTOT (1) ont montré que la réaction du chlorure de cyanogène sur un dérivé organo-magnésien conduisait à un nitrile, en passant intermédiaire-ment par un complexe.

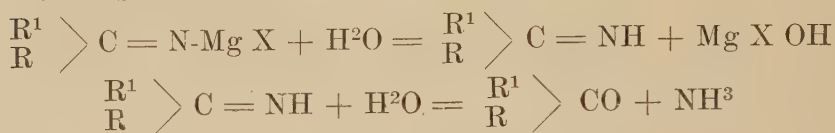


Au lieu d'hydrolyser le complexe, on peut le faire réagir dans une seconde phase sur une autre molécule de magnésien d'après le schéma :



(1) A. ch. 1919, t. 12, p. 364 à 394; Bellet: *Thèse Nancy* 1913.

L'hydrolyse donne une imine, elle-même hydrolysable en donnant une cétone; on a ainsi une nouvelle méthode de synthèse des cétones.



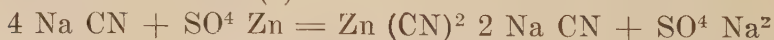
En appliquant leur méthode de synthèse des nitriles, aux dérivés organo-magnésiens acétyléniques, MM. GRIGNARD et Ch. COURTOT (1) avaient obtenu dans de bonnes conditions les nitriles de l'heptine et du phénylacétylène.

Ayant préparé un certain nombre de carbures acétyléniques vrais, en vue de l'étude des dérivés bromés et iodés, nous avons profité de cette circonstance pour faire quelques nouveaux nitriles acétyléniques.

Nous avons également montré que le chlorure de cyanogène pouvait permettre d'accéder aux cétones mono ou diacétyléniques.

Préparation du chlorure de cyanogène

Le chlorure de cyanogène a été préparé d'après la méthode préconisée par HELD (2), consistant à faire agir le chlore sur le cyanure de sodium en solution aqueuse et en présence de sulfate de zinc. Celui-ci doit être employé en quantité correspondant à la formation d'un cyanure double de zinc et de sodium (3) :



On dissout dans 2 l. d'eau : 49 gr. de cyanure de sodium et 72 gr. de sulfate de zinc cristallisé. On refroidit dans l'eau glacée et on fait passer un courant de chlore. Il se précipite des flocons de cyanure de zinc qui disparaissent peu à peu. Leur disparition est l'indice de la fin de la réaction. On a

(1) *Bull.* 1915, t. 17, p. 228.

(2) *Bull.* 1897, t. 17, p. 287.

(3) Ch. Manguin et L.-J. Simon: *C. R.* 1919, t. 169, p. 383.

alors une solution absolument limpide, de chlorure de cyanogène dans l'eau.

Pour en préparer une solution éthérée, on siphonne dans un ballon, un volume convenable de la solution aqueuse précédente.

Le ballon est relié à trois colonnes desséchantes à chlorure de calcium, continuées par un tube à dégagement terminé en boule percée de petits trous. On chauffe progressivement le ballon au bain-marie vers 60-70°. Le chlorure très peu soluble à chaud se dégage et vient se dissoudre dans l'éther anhydre d'un ballon refroidi dans la glace, et communiquant par un tube desséchant avec l'extérieur.

La différence de poids de ce ballon avant et après l'opération, indique approximativement la quantité de chlorure de cyanogène dont on dispose.

Le chlorure de cyanogène s'hydrolysant avec le temps, on a avantage à ne préparer sa solution aqueuse qu'au fur et à mesure des besoins et en quantité juste suffisante.

NITRILE NONYLPROPIOLIQUE



15 gr. d'undécine sont additionnés à 1/10 de molécule de bromure d'éthyl-magnésium. Le magnésien acétylénique, une fois terminé, est siphonné peu à peu dans une solution refroidie dans l'eau glacée, de chlorure de cyanogène en excès : 8 gr. de CN Cl dissous dans 50 gr. d'éther.

On agite pendant toute l'addition. Celle-ci terminée, le liquide est parfaitement clair, et séparé en deux couches. Il se dépose ensuite peu à peu un précipité blanc d'aspect pulvérulent. On abandonne 12 heures.

Au bout de ce temps, on hydrolyse, on dissout la magnésie dans l'acide chlorhydrique dilué, on épuise à l'éther, lave, sèche, et distille.

On obtient ainsi, à côté d'une petite quantité d'undécène non transformé, le nitrile nonylpropiolique avec un rendement de 70 %.

C'est un liquide incolore, d'une odeur forte et très tenace, qui bout à 121-122° sous 8^m/m.

Analyse:

Substance = 0,1356; CO² = 0,404; H²O = 0,1325

Substance = 0,1876; Azote: 12 cm³ 6; t=16°; p=747^m/m 5.

	Calculé	Trouvé
C %.....	81,35	81,25
H %.....	10,73	10,85
N %.....	7,91	7,69

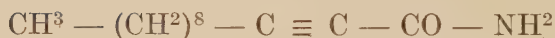
Constantes physiques:

n_D^{11,5} = 1,4631

d₄^{11,5} = 0,8596

Rm { calculée: 55,43
trouvée: 56,72

Amide nonylpropiolique



Le nitrile nonylpropiolique ainsi préparé a été soumis à l'hydratation pour obtenir l'amide correspondante.

Cette hydratation s'effectue en agitant le nitrile avec dix parties d'un mélange à volumes égaux, d'acide sulfurique concentré et d'acide acétique.

La fonction nitrile seule, est hydratée ainsi que M. MOUREU l'a observé sur d'autres nitriles acétyléniques gras (1).

L'amide acétylénique ainsi obtenue, précipite le bichlorure

(1) *Bull.* 1906, t. 35, p. 525.

de mercure alcoolique. Elle se présente sous forme de paillettes blanc-nacré, fondant à 78-79°.

Analyse:

Substance = 0,1536; CO^2 = 0,4151; H^2O = 0,1520

Substance = 0,2111; Azote: 13 cm^3 ; $t = 18^\circ$; $p = 748 \text{ m/m}$

	Calculé	Trouvé
C %.....	73,84	73,68
H %.....	10,76	10,98
N %.....	7,17	7,01

NITRILE CYCLOHEXYLPROPIOLIQUE



MM. GRIGNARD et BELLET ont montré que dans la série cyclanique, le chlorure de cyanogène conduisait au dérivé chloré et non pas au nitrile (1).

Nous avons voulu vérifier si cette orientation donnée à la réaction par le noyau cyclohexanique, se manifestait encore pour le cyclohexylacétylène. Il n'en n'est rien et nous avons obtenu le nitrile comme dans les autres cas.

Le siphonnage du magnésien dans la solution refroidie de chlorure de cyanogène ne produit pas de précipitation immédiate; il se forme deux couches: une inférieure, brune, et une supérieure, jaune.

On abandonne une dizaine d'heures environ puis hydrolyse. On obtient, à côté d'une petite quantité de cyclohexylacétylène non transformé, le nitrile cyclohexylpropiolique avec un rendement de 67 %.

C'est un liquide incolore, d'odeur désagréable, bouillant à 96° sous 21 m/m .

(1) C. R. 1912, t. 155, p. 44.

Analyse:

Substance = 0,2555; CO² = 0,7593; H²O = 0,1945

Substance = 0,3011; Azote = 27 cm³ 6; t = 16°; p = 733 m/m

	Calculé	Trouvé
C %.....	81,20	81,05
H %.....	8,27	8,45
N %.....	10,52	10,29

Constantes physiques:

n_D²⁰ = 1,4947 d₄²⁰ = 0,9468

Rm { calculée: 39,37
trouvée: 40,94

Amide cyclohexylpropiolique



L'hydratation du nitrile cyclohexylpropiolique, conduite comme dans le cas précédent, donne l'amide acétylénique correspondante, la fonction nitrile seule étant hydratée.

Cette amide acétylénique est un corps cristallisé en fines aiguilles blanches fondant à 103-104°.

Elle précipite le bichlorure de mercure alcoolique.

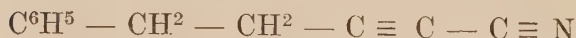
Analyse:

Substance = 0,2289; CO² = 0,5984; H²O = 0,1797

Substance = 0,2305; Azote 18 cm³ 8; t = 21°; p = 738 m/m

	Calculé	Trouvé
C %.....	71,52	71,29
H %.....	8,60	8,72
N %.....	9,27	9,01

NITRILE PHÉNÉTHYLPROPIOLIQUE



Obtenu avec un rendement de 67 % en suivant la technique déjà décrite; l'addition du magnésien du phénylbutine, à la

solution étherée du chlorure de cyanogène, a également provoqué, dans ce cas, la séparation de deux couches. Le complexe formé doit donner avec l'éther une combinaison, qui est insoluble dans l'excès d'éther et qui se sépare ainsi.

Le nitrile phénéthylpropiolique est un liquide incolore, d'odeur fade. Il bout à 125-126° sous 9 ^m/_m.

Analyse:

Substance = 0,2030; CO² = 0,6340; H²O = 0,1048

Substance = 0,172; Azote = 13 cm³ 3; t = 19°; p = 749 ^m/_m

	Calculé	Trouvé
C %.....	85,16	85,17
H %.....	5,80	5,73
N %.....	9,03	8,75

Constantes physiques:

n ^{11,5}_D = 1,5487

d ^{11,5}₄ = 1,0103

Rm { calculée: 47,21
trouvée: 48,78

Un accident nous a empêché d'obtenir l'amide correspondante. Ayant versé d'un seul coup, le nitrile dans l'acide sulfurique concentré non encore mélangé d'acide acétique, une violente réaction s'est déclarée, avec dégagement de chaleur et formation de produits de décomposition, résineux. Il a été impossible d'isoler aucun produit défini.

NITRILE CRÉSYLPROPIOLIQUE



Obtenu avec un rendement de 59 % par action du magnésien du crétylacétylène sur le chlorure de cyanogène. Le magnésien, tombant dans la solution refroidie de CN Cl, produit des flocons blancs, se rassemblant en une masse visqueuse, rougeâtre. Après repos de 12 heures on hydrolyse.

On obtient, à côté d'un peu de crésylacétylène non transformé, le nitrile crésylpropiolique bouillant à 127° sous 20^m/^m, fondant à 44-45°.

Ce nitrile se présente sous forme d'aiguilles blanches, jaunissant légèrement à la lumière.

Analyse:

Substance = 0,2131; CO² = 0,6626; H²O = 0,1015

Substance = 0,2006; Azote = 18 cm³/4; t = 20°; p = 745^m/^m

	Calculé	Trouvé
C %.....	85,10	84,80
H %.....	4,96	5,29
N %.....	9,93	10,28

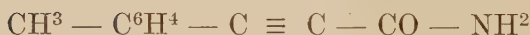
Constantes physiques:

$$n_D^{46} = 1,5755$$

$$d_4^{46} = 1,006$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{calculée: } 42,59 \\ \text{trouvée: } 46,35 \end{array} \right.$$

Amide crésylpropiolique



M. MOUREU (loc.cit.) indiquait que l'acide sulfurique concentré agissant sur un nitrile acétylénique aromatique, hydratait simultanément la fonction nitrile et la triple liaison.

En utilisant l'acide sulfurique, dilué par l'acide acétique, nous n'avons hydraté que la fonction nitrile, et avons obtenu l'amide acétylénique.

Celle-ci se présente sous forme d'aiguilles blanches, fondant à 91°.

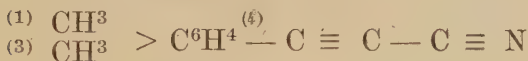
Analyse:

Substance = 0,2327; CO² = 0,6448; H²O = 0,1200

Substance = 0,2704; Azote = 22 cm³; t = 19°; p = 739^m/^m

	Calculé	Trouvé
C %.....	75,47	75,57
H %.....	5,66	5,73
N %.....	8,80	9,09

NITRILE MÉTAXYLYLPROPIOLIQUE



Le siphonnage du xylilacétylène bromomagnésium dans le chlorure de cyanogène, produit, comme dans le cas précédent, la précipitation d'un magma visqueux blanc-rougeâtre adhérent au fond du ballon.

Après repos de 12 heures et hydrolyse, on obtient le nitrile métaxylylpropiolique, avec un rendement de 65 à 66 % en produit pur, passant à 140° sous 25 m/m. C'est un liquide incolore, d'odeur désagréable.

Analyse:

Substance = 0,2145; CO² = 0,6681; H²O = 0,117

Substance = 0,232; Azote = 18 cm³ 7; t = 19°; p = 732 m/m

	Calculé	Trouvé
C %.....	85,16	84,94
H %.....	5,80	6,06
N %.....	9,03	8,91

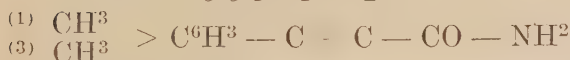
Constantes physiques:

n_D²⁰ = 1,5910

d₄²⁰ = 1,0059

Rm } calculée: 47,21
trouvée: 52,07

Amide xylilpropiolique



L'hydrolyse du nitrile xylilpropiolique par l'acide sulfu-

rique, dilué d'acide acétique, nous a permis d'obtenir l'hydratation de la fonction nitrile seule.

En opérant comme dans le cas précédent, nous avons isolé l'amide métaxylylpropiolique, cristallisée en fines aiguilles blanches fondant à 72°.

Analyse:

Substance = 0,1495 ; CO^2 = 0,4190 ; H^2O = 0,0841.

Substance = 0,2198 ; Azote = 15 cm^3 4 ; $t = 16^\circ$; $p = 744 \text{ mm}$

	Calculé	Trouvé
C %.....	76,30	76,40
H %.....	6,35	6,25
N %.....	8,10	7,94

SYNTHÈSE DE CÉTONES ACÉTYLÉNIQUES

On dispose actuellement, pour la préparation des cétones acétyléniques, de deux procédés de synthèse.

Le premier, qui est aussi le plus utilisé, repose sur l'action des chlorures d'acides, sur les dérivés sodés-acétyléniques (1). Les chlorures d'acides peuvent même être remplacés quelquefois avantageusement par les bromures (2).

Le deuxième procédé utilise la condensation des dérivés sodés des carbures, avec les éthers sels (3).

Nous avons voulu nous rendre compte si la méthode au chlorure de cyanogène de M. GRIGNARD (loc. cit.) pouvait permettre une préparation avantageuse de ces cétones.

On pouvait penser, en effet, qu'en appliquant cette réaction à la série acétylénique on obtiendrait des cétones di ou mono-

(1) Moureu et Delange: *Bull.* 1901, t. 25, p. 302.

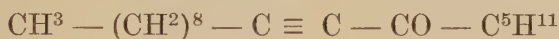
(2) E. André: *C. R.* 1910, t. 151, p. 75 ; E. André: *Thèse Paris* 1912.

(3) Moureu et Delange: *Bull.* 1902, t. 27, p. 378.

acétyléniques, suivant que le magnésien qui agit dans la seconde phase serait acétylénique ou non.

Un essai, effectué dans chacun de ces deux cas, a confirmé cette hypothèse, et nous a permis d'obtenir deux nouvelles cétones acétyléniques.

UNDÉCINYL-AMYL-CÉTONE



1/9 de molécule d'undécine est versé dans un léger défaut, soit 1/10 de molécule de bromure d'éthyl-magnésium, de façon que le magnésien acétylénique soit exempt de ce dernier.

Ce magnésien est siphonné dans une solution de 9 gr. de chlorure de cyanogène dans 50 gr. d'éther anhydre. On laisse reposer quelques heures. La première phase de la réaction, c'est-à-dire la formation du complexe, est alors achevée.

On distille une certaine quantité d'éther pour chasser l'excès de chlorure de cyanogène, et on laisse refroidir dans l'hydrogène; on fait ensuite arriver, dans le ballon, un excès de bromure de n. amylmagnésium, soit 1/8 de molécule. On ajoute du toluène (1) et distille une partie de l'éther jusqu'à ce que la température d'ébullition de la masse atteigne 80°. On chauffe alors trois heures au réfrigérant ascendant. De cette façon, on permet la seconde phase de la réaction, c'est-à-dire la réaction du bromure d'amyl-magnésium sur le complexe.

On hydrolyse dans l'eau glacée, chlorhydrique: tout est soluble et les deux couches qui se séparent sont absolument exemptes du moindre précipité en suspension.

Si l'hydrolyse s'est arrêtée à la phase: imine, celle-ci peut se trouver dans la solution aqueuse à l'état de chlorhydrate.

(1) Bellet: *Thèse Nancy* 1913.

Pour le vérifier, nous avons chauffé les eaux chlorhydriques au bain-marie bouillant afin de provoquer l'hydrolyse de cette imine; mais rien ne s'est séparé pendant ce chauffage.

Cette hydrolyse s'est donc vraisemblablement produite à froid en donnant directement la cétone. On obtient en effet celle-ci dans la distillation de la couche toluénique avec un rendement de 55 %.

Cette cétone acétylénique est très légèrement colorée en jaune; elle a été recueillie entre 175 et 180° sous 7 à 8 ^m/_m.

Analyse:

Substance = 0,1475; CO² = 0,440; H²O = 0,1630

	Calculé	Trouvé
C %.....	81,60	81,35
H %.....	12,00	12,27

Constantes physiques:

$n_D^{12} = 1,4612$ $d_4^{12} = 0,8585$

Rm } calculée: 78,71
 } trouvée: 79,94

Nous avons trouvé à côté de la cétone, 2 à 3 gr. d'undécine, et il reste également une portion lourde, que nous n'avons pu distiller parce qu'elle était en trop faible quantité; elle semble d'ailleurs passer au-dessus de 205-210° sous 7 ^m/_m.

Puisque nous n'avons pas obtenu la moindre trace de nitrile, c'est que le complexe est entièrement entré en réaction et avait totalement disparu au moment de l'hydrolyse.

Il est possible, d'ailleurs, qu'une faible quantité du bromo-undécine magnésium ait échappé à l'action du chlorure de cyanogène dans la première phase, mais ait réagi dans la seconde, sur le complexe, ce qui aurait conduit à une petite quantité de cétone diacétylénique constituant précisément les portions lourdes.

CÉTONE DIACÉTYLÉNIQUE.

DI-UNDECINYL-CETONE



Cette cétone a été obtenue en faisant réagir le magnésien de l'undécine sur le chlorure de cyanogène, et le complexe ainsi obtenu sur une seconde molécule du même magnésien.

Nous avons opéré de la manière suivante :

3/10 de molécule d'undécine bromomagnésium, sont siphonnés dans une solution étherée de 1/10 de molécule de chlorure de cyanogène. On laisse reposer une heure ou deux, puis on ajoute du toluène et distille une partie de l'éther jusqu'à ce que la température atteigne 70° dans le liquide en ébullition. On chauffe alors trois heures environ au réfrigérant ascendant pour que l'excès du magnésien réagisse sur le complexe d'abord formé.

On hydrolyse dans l'eau glacée. On obtient directement la cétone diacétylénique avec un rendement de 56 %. C'est ainsi que nous avons obtenu, à côté de 22 gr. d'undécine non transformé, 14 gr. de cétone diacétylénique.

Celle-ci est un liquide légèrement coloré en jaune, bouillant à 215-220° sous 6 ^m/_m, cristallisant dans un mélange réfrigérant et fondant alors à 14°.

Analyse :

Substance = 0,168; CO² = 0,5183; H²O = 0,1790

	Calculé	Trouvé
--	---------	--------

C %.....	83,63	84,13
----------	-------	-------

H %.....	11,51	11,83
----------	-------	-------

Constantes physiques :

n_D¹² = 1,4860

d₄¹² = 0,8660

Rm) calculée: 104,4

) trouvée: 109,3

On voit donc que le chlorure de cyanogène est susceptible de conduire également aux cétones acétyléniques et diacétyléniques. Mais dans les deux cas étudiés, nous n'avons pu isoler l'imine intermédiaire et avons toujours obtenu directement les cétones.

Il semble d'ailleurs, que l'emploi du chlorure de cyanogène pour la préparation des cétones acétyléniques, soit surtout avantageux dans le cas des cétones diacétyléniques qui sont des composés que l'on ne connaissait pas jusqu'à présent et dont le chlorure de cyanogène peut ainsi constituer une bonne méthode de préparation.

En ce qui concerne les cétones monoacétyléniques: $R - C \equiv C - CO - R'$, le procédé au chlorure de cyanogène pourra être préféré au procédé utilisant les chlorures d'acides, lorsque le radical R' à introduire sera plus facile à se procurer sous la forme bromure d'alcyle: $R' Br$ que sous la forme bromure ou chlorure d'acide: $R' - CO - Cl$.

CONCLUSIONS

En résumé:

1° Nous avons utilisé le bromure de cyanogène pour préparer de nouveaux dérivés acétyléniques 1-bromés, dont on ne connaissait que peu d'échantillons jusqu'alors, et nous avons montré l'influence des radicaux soudés au groupe acétylène, sur les rendements.

2° Nous avons montré que l'iodure de cyanogène, dont on connaissait les propriétés comme agent d'introduction de l'iode dans les molécules, permettait d'obtenir les dérivés acétyléniques 1-iodés. Mais nous avons reconnu également qu'il y avait avantage à le remplacer par l'iode, dont l'action sur les magnésiens acétyléniques conduit aussi aux dérivés iodés. Nous avons ainsi préparé un certain nombre de dérivés iodés acétyléniques nouveaux.

3° Nous avons montré que l'action de l'iode sur les composés organo-magnésiens acétyléniques pouvait conduire aussi aux composés diacétyléniques du type : $R-C \equiv C-C \equiv R$, et constituer un nouveau mode de préparation intéressant de ces derniers.

4° L'étude des propriétés des dérivés acétyléniques 1-halogénés, nous a permis de mettre en évidence, l'influence exercée par le radical soudé au groupe acétylène.

Lorsque ce radical est aromatique et conjugué de la triple liaison, celle-ci présente ses réactions normales.

Lorsque le radical est saturé, ou qu'il est aromatique mais non conjugué de la triple liaison, c'est-à-dire lorsqu'on a affaire à un radical de faible affinité, la triple liaison présente une résistance très nette aux réactions d'ouverture.

Cette distinction entre les dérivés acétyléniques 1-halogénés suivant qu'ils sont à caractère aromatique ou aliphatique, se retrouve d'ailleurs dans leur stabilité. Alors que les derniers sont faciles à conserver presque sans altération, ceux de la série aromatique se polymérisent et brunissent assez rapidement.

Au cours de l'examen de ces propriétés, les expériences d'hydratation nous ont conduit à quelques nouvelles cétones bromo ou iodo-méthylées; elles nous ont montré aussi la difficulté qu'on éprouvait, pour hydrater la triple liaison des dérivés acétyléniques 1-halogénés, lorsque ceux-ci sont à caractère aliphatique.

5° Nous avons préparé de nouveaux nitriles acétyléniques par la méthode au chlorure de cyanogène de M. GRIGNARD.

Nous avons hydraté ces nitriles pour les transformer en amides acétyléniques correspondantes.

6° Nous avons montré que le chlorure de cyanogène pouvait permettre d'obtenir des cétones mono-acétyléniques ou

di-acétyléniques, mais sans pouvoir isoler l'imine intermédiaire dont MM. GRIGNARD et BELLET ont montré l'existence, dans le cas de la préparation des cétones saturées.

7° Nous avons observé dans un certain nombre de nos composés acétyléniques, des exaltations anormales de réfraction moléculaire. Ces exaltations, de valeurs variables, sont dues à la conjugaison d'une liaison acétylénique, soit avec la double liaison d'un noyau, soit avec celle d'un carbonyle, soit enfin avec une autre triple liaison.

COMPOSÉS NOUVEAUX OBTENUS

PRODUITS	POINTS D'ÉBULLITION	P. DE FUSION	DENSITÉS	INDICES DE RÉFRACTION (rate D)
Bromopentine	44-46° sous 52-54 $\frac{m}{m}$		D ₄ ¹³ = 1,2810	N _D ¹³ = 1,4579
Bromoheptine	64° sous 19 $\frac{m}{m}$		D ₄ ¹⁷ = 1,1969	N _D ¹⁷ = 1,4694
Bromoundécine	125° sous 16 $\frac{m}{m}$		D ₄ ⁴² = 1,1015	N _D ⁴² = 1,4714
Bromoparacrésylacétylène ...	93-94° sous 6 $\frac{m}{m}$		D ₄ ⁴³ = 1,3326	N _D ⁴³ = 1,5985
Bromométaxylacétylène	100-101° sous 6 $\frac{m}{m}$		D ₄ ⁴² = 1,2969	N _D ⁴² = 1,5927
Bromoanisylacétylène	122° sous 11 $\frac{m}{m}$		D ₄ ¹² = 1,3520	N _D ¹² = 1,5990
Bromocyclohexylacétylène ...	83-84° sous 20 $\frac{m}{m}$		D ₄ ⁴² = 1,2989	N _D ⁴² = 1,5124
Bromophénylpropine	106-107° sous 15 $\frac{m}{m}$		D ₄ ^{44,5} = 1,3770	N _D ^{44,5} = 1,5693
Bromophénylbutine	110-111° sous 7 $\frac{m}{m}$		D ₄ ^{44,5} = 1,3354	N _D ^{44,5} = 1,5636
Iodopentine	54° sous 23 $\frac{m}{m}$		D ₄ ⁴⁹ = 1,6127	N _D ⁴⁹ = 1,5148
Iodoheptine	90-92° sous 17 $\frac{m}{m}$		D ₄ ¹⁹ = 1,4701	N _D ¹⁹ = 1,5123
Iodoundécine	143° sous 14 $\frac{m}{m}$		D ₄ ¹⁹ = 1,2725	N _D ¹⁹ = 1,4975
Iodoparacrésylacétylène	126-127° sous 4 $\frac{m}{m}$		D ₄ ⁴⁴ = 1,6249	N _D ⁴⁴ = 1,6494
Iodométaxylacétylène	122-123° sous 5 $\frac{m}{m}$		D ₄ ¹³ = 1,5657	N _D ¹³ = 1,6396
Iodocyclohexylacétylène	85-86° sous 5 $\frac{m}{m}$		D ₄ ⁴⁴ = 1,5779	N _D ⁴⁴ = 1,5590
Iodophénylpropine	120-122° sous 8 $\frac{m}{m}$		D ₄ ^{44,5} = 1,6397	N _D ^{44,5} = 1,6129

Iodophénylbutine	142-143° sous 9 ^m / _m	D ₄ ⁴³ = 1,5814	N _D ¹³ = 1,6010
Nitrile nonylpropiolique	121-122° sous 8 ^m / _m	D ₄ ^{41,5} = 0,8596	N _D ^{41,5} = 1,4631
Nitrile cyclohexylpropiolique .	96° sous 21 ^m / _m	D ₄ ⁴¹ = 0,9468	N _D ⁴¹ = 1,4947
Nitrile phénéthylpropiolique .	125-126° sous 9 ^m / _m	D ₄ ^{41,5} = 1,0103	N _D ^{41,5} = 1,5487
Nitrile crésylpropiolique	127° sous 20 ^m / _m	D ₄ ⁴⁶ = 1,006	N _D ⁴⁶ = 1,5755
Nitrile xylolpropiolique	140° sous 25 ^m / _m	D ₄ ⁴¹ = 1,0059	N _D ⁴¹ = 1,5910
Amide nonylpropiolique			
Amide cyclohexylpropiolique .			
Amide xylolpropiolique			
Amide crésylpropiolique			
Undécinyl-amylicétone	175-180° sous 7 à 8 ^m / _m		
Di-undécinylcétone	215-220° sous 6 ^m / _m	D ₄ ⁴² = 0,8585	N _D ⁴² = 1,4612
Bromométhylamylcétone	95-97° sous 17 ^m / _m	D ₄ ⁴² = 0,8660	N _D ⁴² = 1,4860
Bromométhylnonylcétone	148-150° sous 20 ^m / _m	D ₄ ⁴⁷ = 1,2507	N _D ⁴⁷ = 1,4653
Bromométhyleyclohexylcétone.	124-125° sous 25 ^m / _m		
Bromométhylbenzylcétone ...			
Iodométhylmétaxylylcétone ..	140-142° sous 4 ^m / _m	D ₄ ⁴⁴ = 1,3616	N _D ⁴² = 1,5072
Chlorométhylnonylcétone			
Dixylyldiacétylène			
Métaxylylacétylène	184-186° sous 756 ^m / _m	D ₄ ⁴² = 0,9258	N _D ⁴² = 1,5438
1-métaxylyl 1-chlor-éthène ...	104-105° sous 19 ^m / _m	D ₄ ⁴³ = 1,0440	N _D ⁴³ = 1,5446

SECONDE THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

LES CÉTÈNES.

Vu et approuvé :

Le Doyen,

E. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 12 Juin 1925.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

J. CAVALIER.

Les Membres du Jury :

V. GRIGNARD, L. MEUNIER,
P. JOB.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5
<i>CHAPITRE PREMIER</i>	
Préparations des matières premières	11
<i>CHAPITRE II</i>	
Action du bromure de cyanogène sur les organo-magnésiens acétyléniques	29
<i>CHAPITRE III</i>	
Action de l'iodure de cyanogène et de l'iode sur les organo-magnésiens acétyléniques	41
<i>CHAPITRE IV</i>	
Sur quelques propriétés et dérivés acétyléniques 1-halogénés	55
<i>CHAPITRE V</i>	
Action du chlorure de cyanogène sur quelques magnésiens acétyléniques.	81
CONCLUSION	95
Tableaux de composés nouveaux obtenus	98
